280

Chem.
280 06

Loenbein
(Christ. Fried.)

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die

Erzeugung des Ozons

auf

chemischem Wege.

Von

Christian Friederich Schönbein,

Professor der Chemie zu Basel.

Chem. 280 06

Basel.

Schweighauser'sche Buchhandlung.

1844.

180. 15.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Seinem verehrten Freunde

Herrn Peter Merian,

Professor und Rathsherrn in Basel,

Hochachtungsvoll gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by Google

Zueignung.

Wem Anders sollte oder könnte ich meine Schrift über das Ozon widmen, als Jhnen, verehrter Freund, unter dessen Augen so zu sagen der in ihr behandelte Stoff entstanden ist.

Vom ersten unbedeutenden Experiment an, bis zu den entscheidendern Versuchen waren Sie täglicher Zeuge meiner Thätigkeit, nahmen Sie das lebhafteste Interesse an dem Gegenstand meiner Forschung, wurde mir durch die häufigen, mit Jhnen über meine Arbeiten gepflogenen Unterredungen vielfache Belehrung und Aufmunterung zu Theil. Wenn es mir nun gelungen sein sollte, durch die Entdeckung des Ozones der Wissenschaft einen Dienst geleistet zu haben, so fällt auch Jhnen ein Theil dieses Verdienstes zu und zwar nicht ein geringer.

Wie es scheint, eröffnet uns das Ozon ein neues Feld der Forschung, knüpfen sich an das Vorhandensein dieses weit verbreiteten und merkwürdigen Körpers Fragen von nicht geringer Bedeutung für

Digitized by Google

mehr als einen Zweig der Naturwissenschaft und sind uns jetzt Aufgaben gestellt, welche die wissenschaftliche Neugierde auf's Stärkste reizen müssen, und an deren Lösung ich ebenfalls meine schwachen Kräfte versuchen werde.

Unser nun beinahe schon sechszehn Jahre dauernder, wissenschaftlicher Verkehr gibt mir die sichere Bürgschaft, dass Sie auch meinen künftigen Bemühungen die Grenzen der Wissenschaft zu erweitern, nicht weniger Ihre wohlwollende und fördernde Theilnahme schenken werden, als sich derselben meine bisherigen Bestrebungen zu erfreuen hatten. Und diese Hoffnung ist es, welche nächst dem eigenen Forschungstriebe mich zur Fortsetzung der begonnenen Arbeit bestimmt und zu weiterer Anstrengung aufmuntert.

Indem ich Sie bitte, mir es gütigst zu verzeihen, dass ich die Gefühle der Freundschaft und der Hochachtung, welche ich gegen Sie hege, öffentlich auszusprechen mir erlaubt habe, ersuche ich Sie, die Ihnen gewidmete Schrift freundlich und nachsichtsvoll entgegen zu nehmen.

Ihr ganz Ergebener

Basel, den 13. Mai 1844.

C. F. Schönbein.

Digitized by Google

Vorwort.

Es wird wohl kaum nöthig sein, mich deshalb bei meinen wissenschaftlichen Lesern zu entschuldigen, dass ich die Ergebnisse meiner ältern und neuern Untersuchungen über das Ozon zum Gegenstande eines eigenen Werkchens gemacht habe.

Dieselben sind meines Bedünkens von einer solchen Art, dass ihnen wohl jeder wissenschaftliche Chemiker einige Aufmerksamkeit schenken dürfte; denn sie berühren eine Frage, welche für die gesammte Chemie sowohl als auch für andre Zweige der Naturwissenschaft von der grössten Wichtigkeit ist, die Frage nämlich: ob der Stickstoff, wie bisher angenommen worden, ein einfacher Körper sei oder ob derselbe aus meinem Ozon und Wasserstoff bestehe.

Um das wissenschaftliche Publikum in Stand zu setzen, die von mir erhaltenen Resultate zu würdigen,

Digitized by Google

war es nothwendig, den Weg, auf welchem ich zu denselben gelangte, auf das Genaueste zu beschreiben und dadurch die Chemiker zu befähigen, meine Versuche zu wiederholen. Ich sollte daher denken, dass eine Arbeit dieser Art Jedem willkommen sein müsse, der für den fraglichen Gegenstand sich interessirt, und ich mache diese Voraussetzung um so eher, als die Vereinigung aller auf das Ozon sich beziehenden Thatsachen in einem eigenen Werkchen den Vortheil gewährt, den Ueberblick zu erleichtern und auch von Denen benützt zu werden, die nicht im Falle sind, die Zeitschriften zu lesen, in denen ich meine Arbeiten zu veröffentlichen pflege.

In meinen erst vor einigen Monaten erschienenen »Beiträgen zur physikalischen Chemie« habe ich von der Wünschbarkeit und Nothwendigkeit gesprochen, dass das Gebiet des Voltaismus künftighin von den Chemikern mehr als bisher geschehen, beachtet werde. Auch habe ich daselbst die Gründe näher angegeben, wesshalb ich von einer genauern Erforschung dieses Feldes Aufschlüsse für die theoretische Chemie erwarte, grösser und durchgreifender als diejenigen sind, welche wir von rein chemischen Arbeiten zu erhalten hoffen dürfen.

Welchen Werth nun auch die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Ozon haben mögen, so viel ist gewiss, dass ich zu denselben ohne die Anwendung des Galvano-

Digitized by Google

meters und ohne volta'sche Forschungen nicht gelangt wäre. Wie hätte ich es in der That auch angreifen sollen, um z. B. die merkwürdigen chemischen Veränderungen, welche die über Phosphor stehende Luft erleidet, zu ermitteln; wie hätte ich die geringen Spuren von Ozon, die unter gewissen Umständen an dem positiven Pole einer Säule auftreten, wie die noch kleinern Mengen des gleichen Körpers, die an electrischen Ausströmungsspitzen zum Vorschein kommen, entdecken können, würde ich von keinem empfindlichen Galvanometer Gebrauch gemacht haben.

Jetzt lässt sich freilich die Anwesenheit des Ozons überall durch rein chemische Mittel sehr leicht erkennen; allein zum Auffinden dieser Reagentien sowohl, als auch zur Entdeckung des Ozones selbst führte mich das Galvanometer. Dieses unschätzbare Werkzeug war es allein, welches mir sichere Anhaltspunkte für meine Untersuchungen gewährte und den Weg vorzeichnete, den ich einzuschlagen hatte, um zu entscheidendern Resultaten zu kommen.

Für denjenigen, der in der volta'schen Thätigkeit nur eine bestimmte Form der chemischen sieht, ist daher das Galvanometer ein wahres Microscop, durch welches er in den Stand gesetzt wird, Veränderungen chemischer Art zu ermitteln, von welchen er in vielen Fällen selbst mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien keine Kenntniss erhalten würde. Ich sage, dass dieses Werkzeug eine solche

Digitized by Google

Bedeutung für denjenigen habe, welcher die chemische Anziehungskraft als die Ursache und Quelle der hydroelectrischen Ströme betrachtet. Dem Contactisten steht die chemische Thätigkeit in einem viel zu lockern Zusammenhange mit dem volta'schen Strome, als dass jener, falls er nämlich seinen Grundsätzen getreu bleibt, wichtige chemische Folgerungen aus volta'schen Thatsachen zu ziehen, veranlasst werden könnte.

Ich leite die negative Polarität des Chlores, Bromes u. s. w. oder deren electromotorische Kraft aus der chemischen Anziehung ab, welche diese Körper z. B. gegen den Wasserstoff des Wassers ausüben. Es kommt mir nun ein unbekannter Körper unter die Hände, der mit Wasser voltaisch verbunden, ein electromotorisches Verhalten zeigt, ähnlich demjenigen, welches ich am Chlor unter ähnlichen Umständen wahrnehme. Ich schliesse aus dieser Thatsache, dass die unbekannte Substanz zum Wasserstoff des Wassers in einer chemischen Beziehung stehe ähnlich derjenigen des Chlores u. s. w. Von dieser Folgerung geleitet, stelle ich weitere volta'che und chemische Versuche an und entdecke auf diesem Wege neue Aehnlichkeiten des unbekannten Körpers mit dem Chlor, Brom u. s. w. So gelangte ich zur Auffindung des Ozones, dessen Existenz ich kaum ermittelt hätte, wenn mich bei meinen Untersuchungen die Grundsätze der Contactshypothese geleitet haben würden.

Digitized by Google

Letztere ist, was man auch zu ihren Gunsten vorbringen mag, für wissenschaftliche Forschungen von jeher höchst unfruchtbar gewesen; sie ist diess heute noch und sie wird auch, sollte dieselbe noch länger festgehalten werden, nie zu einer Entdeckung von Bedeutung führen. Diese Hypothese nimmt wie ich selbst und Andre diess schon mehrmals bemerkt haben, gegen die heutige Wissenschaft eine Stellung ein, vergleichbar mit derjenigen, welche im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts die phlogistische Theorie zur damaligen Chemie inne hatte.

Ehe ich meine Vorrede schliesse, habe ich mich noch der angenehmen Verpflichtung zu entledigen, den Herren Dr. Bernoulli und Bernoulli-Bär meinen verbindlichsten Dank auszudrücken für die vielen und werthvollen Dienste, welche dieselben mir mit so vieler Güte und Bereitwilligkeit bei meinen neuesten Untersuchungen über das Ozon geleistet. Ohne dieselben hätte ich eine viel längere Zeit gebraucht, um zu den Resultaten zu gelangen, von welchen in den folgenden Blättern die Rede ist.

Basel den 13. Mai 1844.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Über die

Erzeugung des Ozons

auf

chemischem Wege.

Digitized by Google

Vor einigen Jahren machte ich eine Reihe von Versuchen bekannt, welche darthaten, dafs während der electrolytischen Zersetzung des Wassers an der positiven Electrode einer volta'schen Säule neben dem Sauerstoff auch noch eine eigenthümlich riechende Substanz sich entwickelt, welcher ich, ihres starken Geruches halber den Namen „Ozon" beilegte.

Auch gelang es mir auf dem Wege des Versuches, die Einerleiheit des fraglichen riechenden Körpers mit derjenigen Materie höchst wahrscheinlich zu machen, welche auftritt, wenn aus den Spitzen des Conductors einer gewöhnlichen Electrisirmachine Electricität in die atmosphärische Luft ausströmt und welche Materie den sogenannten electrischen Geruch veranlafst. Die Identität der beiden unter scheinbar so verschiedenen Umständen zum Vorschein kommenden Körper suchte ich nicht einzig und allein aus der Thatsache abzuleiten, dafs dieselben einerlei Geruch besitzen. Ich zeigte, dafs die fraglichen Substanzen auch in Bezug auf ihre volta'schen Eigenschaften vollkommen miteinander übereinstimmen, dafs sie in dieser Beziehung den Salzbildern dem Chlor und dem Brom ähnlich und namentlich wie die letztern in einem auffallenden Grade das Vermögen besitzen, Gold oder Platin negativ zu polarisiren.

Für diejenigen meiner Leser, welchen meine in den Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in München

Digitized by Google

zuerst erschienenen Originalabhandlung „Beobachtungen über den bei der Electrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch“ unbekannt geblieben sein sollte, will ich die schon vor vier Jahren von mir erhaltenen auf das Ozon sich beziehenden Resultate mittheilen; was ich um so eher thue, als die Untersuchungen, welche ich in neuester Zeit über denselben Gegenstand angestellt habe, sich genau an meine frühern Arbeiten anschliessen.

„Seit einer Reihe von Jahren habe ich bei meinen electro-chemischen Untersuchungen die Gelegenheit gehabt, während der Electrolyse des Wassers überhalb und in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch zu bemerken, aufserordentlich ähnlich demjenigen, welcher sich während des Ausströmens gewöhnlicher Electricität aus Spitzen kund gibt. Die völlige Unwissenheit, in der wir uns noch in Bezug auf die Ursache des electrischen Geruches befinden, und das Auftreten desselben unter scheinbar so verschiedenartigen Umständen, reitzten schon lange meine wissenschaftliche Neugierde, und veranlafsten mich, Versuche in der Absicht anzustellen, über das räthselhafte Phänomen auf experimentellem Wege Licht zu verbreiten. Meine Bemühungen waren lange vergeblich, endlich ist es mir aber gelungen, den Schleier, der die fragliche Erscheinung noch deckt, wenn nicht völlig zu lüften, doch etwas zu heben und die Lösung des Räthsels anzubahnen.

Was nun zunächst den electrischen Geruch betrifft, welcher sich während der electrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt, so haben meine Untersuchungen zu folgenden Resultaten geführt.

Digitized by Google

1. Der eigenthümliche Geruch dauert selbst dann noch fort, wenn die volta'sche Strömung durch das Wasser, d. h. die Electrosyse des letztern aufgehört hat.

2. Der phosphorartige Geruch wird nur an der positiven Electrode entbunden; denn fängt man die aus der Zersetzung des Wassers resultirenden Gase gesondert auf, so bemerkt man den fraglichen Geruch nur in dem Gefäfs, welches den Sauerstoff enthält, keine Spur aber in demjenigen, das den Wasserstoff einschliefst.

3. Auch die gemengt aufgefangenen Gasarten besitzen den Phosphorgeruch.

4. Das riechende Princip läfst sich in wohlverschlossenen Flaschen beliebig lange aufbewahren, ob mit Sauerstoff allein, oder mit Knallgas vermengt.

5. Die Entwickelung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: *a*) von der Natur des Metalls, welches als positive Electrode dient; *b*) von der chemischen Beschaffenheit der electrolytischen Flüfsigkeit, und *c*) von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der positiven Electrode. Hinsichtlich des unter *a*) angeführten Umstandes haben meine Versuche gezeigt, dafs nur Platin und Gold als positive Electrode dienend, den Geruch entbinden, nicht aber die leichter oxydirbaren metallischen Körper und Kohle. Bekanntlich verhält sich nach meinen frühern Beobachtungen das Eisen, als positive Elektrode funktionirend, zum elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff, wie Gold oder Platin; d. h. jenes Metall läfst, wie diese, den Sauerstoff frei an sich auftreten. In Bezug auf dessen Vermögen, das riechende Princip zu binden, unter-

Digitized by Google

scheidet sich das Eisen nicht von den oxydirbaren oder sogenannten positiven Metallen.

Was den unter *b*) bezeichneten Umstand betrifft, so habe ich ermittelt, dafs der besagte electrishe Geruch sich entbindet aus destillirtem Wasser, versetzt mit chemisch-reiner, gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch-reiner Salpetersäure und einer Reihe von Sauerstoffsalzen. Mit wässerigen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul konnte ich den Geruch nicht erhalten, eben so wenig mit koncentrirter Salpetersäure. Setzt man den wässerigen Lösungen, welche die Entwicklung des electrischen Geruches zulassen, nur sehr kleine Mengen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure, von schwelelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorür und Zinnchlorür zu, so entbindet sich auch nicht die geringste Spur des riechenden Principes, wie lebhaft auch das Wasser elektrolysirt werden mag. Was den Einflufs betrifft, welchen die Temperatur auf diese Erscheinung ausübt, so zeigt es sich, dafs der Geruch nicht auftritt, wenn eine Flüfsigkeit, welche denselben im kalten Zustande reichlich aus sich entbindet, stark erwärmt ist. Bei wieder eingetretener Abkühlung kommt jedoch das riechende Princip immer wieder zum Vorschein. Ueber diesen Punkt bemerke ich noch, dafs fünf- bis sechsfach mit Wasser verdünnte Schwefelsäure am geeignetsten ist, den Phosphorgeruch an der positiven Electrode zu entbinden. Indessen tritt auch bisweilen der Fall ein, obwohl selten, dafs selbst ein solches Gemisch vollkommen geruchlosen Sauerstoff liefert. Ich habe allen Grund

Digitized by Google

zu glauben, dafs das Ausbleiben des Geruches von irgend einer Unreinigkeit, an der Oberfläche der positiven Gold- oder Platinelectrode herrührt; denn behandelt man letztere mit Salzsäure und spült sie dann mit destillirtem Wasser sorgfältig ab, so findet die Entwicklung des Geruches wieder statt.

6. Werden in eine Flasche, welche mit dem an der positiven Electrode entbundenen und electrisch riechenden Sauerstoffgas angefüllt ist, nur einige Prisen von Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Zinn-und Bleifeile oder von gepulvertem Arsenikmetall, Wismuth und Antimon oder auch einige Tropfen Quecksilber geworfen und das Gefäfs geschüttelt, so verschwindet der Geruch fast augenblicklich. Eisen und Kohle scheinen denselben am raschesten zu zerstören. Eben so wird der Geruch aufgehoben, wenn man erhitztes Platin oder Gold in die Flasche bringt, und auf dieselbe Weise wirken geringe Quantitäten wässeriger Lösungen von Eisen- und Zinnchlorür, wie auch die von schwefelsaurem Eisenoxydul und wenige Tropfen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure.

7. Hält man nur wenige Augenblicke lang ein Gold- oder Platinblech in ein Gefäfs, das unser riechendes Princip enthält, so erscheint das eine und andere Metall electronegativ polarisirt, d. h. es hat das Vermögen erlangt, mit gewöhnlichem Platin oder Gold in eine leitende Flüssigkeit gebracht einen Strom zu erregen, zu welchem es (das polarisirte Metall) sich als Kathode verhält. Damit aber diese Polarisation eintrete, ist erforderlich, *a*) dafs die genannten Metalle die gewöhnliche Temperatur haben, und *b*) dieselben auch nicht mit der dünnsten Feuchtigkeits-

Digitized by Google

hülle umgeben seien. Heifses Gold oder Platin polarisirt sich eben so wenig, als vorher in Wasser getauchtes. Zu diesen Polarisationsversuchen dienen mir zwei möglichst vollkommen gleiche Gold- oder Platinstreifen, jeder etwa zwei Zoll lang und ⅓ Zoll breit, und mit einem Drahte versehen. Habe ich mich überzeugt, dafs ein solches gleichartiges Streifenpaar in schwach gesäuertes (durch Schwefelsäure) oder auch in reines Wasser getaucht und durch dessen Drähte mit dem Galvanometer verbunden, keinen Strom erzeugt, so nehme ich einen dieser Streifen, trockne ihn und halte denselben in eine das riechende Princip enthaltende Flasche. Je nachdem letzteres in gröfserer oder geringerer Menge im Gefäfse sich vorfindet, das heifst je nachdem der Geruch stärker oder schwächer ist, und je nach der Dauer der Immersion des Metalles, erhalte ich bei der Verbindung des letzteren mit dem Galvanometer eine gröfsere oder kleinere Ablenkung der Nadel in negativem Sinne. Nicht selten betrug die Abweichung bei fünf Sekunden lang dauernder Immersion des Platins 170—180°; ja unter denselben Umständen wurde mir einigemal die Nadel im Kreise herumgetrieben. Die hiebei erhaltenen Ströme sind indefsen von so kurzer Dauer, dafs sie für nur augenblickliche gelten können. Was die Metalle betrifft oxydirbarer als Platin oder Gold, so habe ich bis jetzt nur bei dem Kupfer das Vermögen angetroffen, sich durch das riechende Princip negativ polarisiren zu lassen. Im Vergleich mit den edlen Metallen besitzt jedoch das Kupfer diese Fähigkeit nur in einem geringen Grade. Mit Silber habe ich noch keine Versuche angestellt, ohne Zweifel wird es sich aber, wie das vorletzt genannte Metall

Digitized by Google

verhalten. Noch finde ich nöthig, hier zu bemerken, dafs das von mir bei meinen Untersuchungen gebrauchte Galvanometer über zweitausend Drahtwindungen hat.

8. Der polare Zustand des Goldes und Platins dauert, wenn diese Metalle in gewöhnlicher Luft liegen, einige Zeit an; ich bemerkte denselben noch, wiewohl geschwächt, nachdem die polarisirten Streifen mehrere Stunden der Atmosphäre ausgesetzt gewesen waren.

9. Wird ein polarisirter Platinstreifen *) nur wenige Sekunden lang in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten, so verliert er dadurch sein electromotorisches Vermögen. Es ist jedoch, damit das Metall depolarisirt werde, durchaus erforderlich, dafs dessen Verweilen in besagter Gasart nicht zu lange und nicht zu kurz sei; denn ist ersteres der Fall, so erscheint das Platin positiv, wenn letzteres noch etwas negativ. Noch nicht ganz bis zur Roth-Platins und gluth gehende Erhitzung hebt den polaren Zustand des Goldes ebenfalls auf.

10. Auf electrolytischem Wege erhaltener Sauerstoff, der durch die unter *b*) angeführten Mittel seines electrischen Geruches beraubt worden, hat das Vermögen, Gold und Platin zu polarisiren, gänzlich verloren, und verhält sich in volta'scher Beziehung eben so indifferent, als der auf dem gewöhnlich chemischen Wege gewonnene.

Polarisations- und Geruchserscheinungen, veranlasst durch die gewöhnliche Maschinenelectricität.

11. Hält man einen Gold- oder Platinstreifen von rei-

*) Ein Goldstreifen durch Ozon negativ polarisirt wird in Wasserstoff nicht depolarisirt.

Digitized by Google

ner Oberfläche gegenüber der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahtes, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen gewöhnlichen Electrisirmaschiene in Verbindung steht, in der Entfernung von etwa einem Zolle, so reichen wenige Umdrehungen der Scheibe hin, um die Metallstreifen merklich negativ zu polarisiren. Wenn ich abwechselnd beide Seiten eines solchen Streifens während dreifsig Umdrehungen der Wirkung des electrischen Büschels aussetzte, und die ausströmende Spitze aus Messing bestand von zwei Linien Durchmesser, so erlangte der Streifen das Vermögen, die Nadel meines Galvanometers im Mittel um 60° in negativem Sinne abzulenken; 60 Umdrehungen veranlassten unter sonst gleichen Umständen eine Abweichung von 90°. Bestand das ausströmende Metall anstatt der erwähnten Messingspitze aus einem Goldstreifen, so polarisirten dreifsig Umdrehungen den Platinstreifen so stark, dafs derselbe die Nadel um 180° abzulenken vermochte. Die unter diesen Umständen erzeugten Ströme sind ebenfalls von so kurzer Dauer, dafs man sie für augenblickliche ansehen kann. Unter den Metallen, die oxydirbarer sind, als Gold und Platin, ist es mir nur mit Kupfer gelungen, demselben einen schwachen Grad von negativer Polarität durch die gewöhnliche Electricität zu ertheilen.

12. Platin und Gold werden ebenfalls negativ polarisirt, wenn man dieselben einer die negative Electricität ausströmenden Spitze gegenüber hält.

13. Platin durch die eine oder andere Electricität negativ polarisirt, verliert seine ungewöhnliche electromotorische Kraft dadurch, dafs man es auf einige Augenblicke

Digitized by Google

in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas hält, und es gilt in Bezug auf diese Depolarisationsweise ganz dasjenige, was unter 9. bemerkt worden ist. Die Polarität des Metalles wird ebenfalls durch Erhitzung aufgehoben.

14. Wird das Platin- oder Goldblech mit dem Conductor in unmittelbare Berührung gesetzt, d. h. dienen diese Metalle selbst als ausströmende Spitzen, so wird in denselben der polare Zustand nicht hervorgerufen, wie lange man sie auch die Function der Ausströmung verrichten läfst.

15. Befinden sich die Platin- oder Goldstreifen in erhitztem Zustande, während der electrische Büschel auf sie spielt, so werden sie eben so wenig polarisirt, als wenn dieselben mit einer auch noch so dünnen Wasserschichte umhüllt sind.

16. Sind die ausströmenden Spitzen erhitzt oder mit einer wässerigen Hülle umgeben, so hat die denselben entweichende Electricität ihr polarisirendes Vermögen verloren. Wie lange man auch Gold- und Platinstreifen so beschaffenen Spitzen gegenüber halten mag, nie werden jene auch nur spurenweise polarisirt erscheinen. Was aber hier noch ganz besonders bemerkt zu werden verdient, ist der höchst merkwürdige Umstand, dafs man an erhitzten oder mit einer Wasserhülle umgebenen Spitzen auch nicht den geringsten Geruch wahrnehmen kann. Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, dafs wenn ein Läppchen Leinwand mit destillirtem Wasser angefeuchtet und dasselbe um die ausströmende Spitze geschlagen wird, man sicher darauf rechnen kann, die noch so stark ausströmende Electricität vollkommen geruchfrei zu erhalten. Ist z. B. erhitztes Platin die ausströmende Spitze, und hält man die

Digitized by Google

Nase in die Nähe dieses Metalles, so bemerkt man so lange, als dasselbe noch eine gewisse Temperatur hat, nichts von dem electrischen Geruch; hat sich aber das Platin bis auf einen bestimmten Grad abgekühlt, so tritt das riechende Princip auf einmal wieder auf und zwar, wie mir es geschienen, um so stärker, je niedriger die Temperatur der Spitze wird.

Welche Deutung ist nun den angeführten Thatsachen zu geben und welche Folgerungen lassen sich aus denselben ziehen? Was den Geruch betrifft, der sich während der Electrolysation des Wassers an der positiven Electrode entbindet, so wird man kaum umhin können, aus obigen Angaben den Schlufs zu ziehen, dafs derselbe von einer eigenthümlichen gasförmigen Substanz herrühre, welche sich gleichzeitig mit dem Sauerstoff aus der electrolytischen Flüssigkeit abtrennt. Von welcher Natur ist aber dieser Körper? Ist er einfach, ist er zusammengesetzt? Was sein volta'sches Verhalten betrifft, so zeigt derselbe die allergröfste Uebereinstimmung mit dem Chlor und Brom, von welchen Stoffen ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe, dafs wenn dieselben das Platin oder Gold in dünnster Hülle umgeben, diese Metalle electro-negativ polarisirt werden, und dafs chlor- und bromhaltiges Wasser gegen reines negativ sich verhält. Ich habe ferner dargethan, dass die genannten Metalle die ihnen durch Chlor oder Brom ertheilte Polarität wieder verlieren, wenn man sie in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas bringt. In Bezug auf electro-motorisches Vermögen ist daher der fragliche riechende Körper dem Chlor und Brom völlig gleich, und aus dieser grofsen Analogie schon möchte man geneigt sein, zu

Digitized by Google

schliefsen, jener sei diesen auch in chemischer Hinsicht ähnlich, also ein elementarer Salzbilder. Ziehen wir ferner die Thatsachen in Betracht, dafs die meisten Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur den electrischen Geruch zerstören, d. h. mit dem riechenden Princip sich vereinigen; dafs dieses gar nicht auftritt, wenn die positive Electrode nicht aus einem sehr schwierig oxydirbaren oder aus einem sogenannten eminent electro-negativem Metalle besteht; dafs das riechende Gas durch einen Strom ebenfalls nicht ausgeschieden wird, wenn die electrolytische Flüssigkeit eine den Sauerstoff begierig anziehende Substanz, z. B. ein Eisenoxydulsalz enthält, und endlich, dafs der riechende Körper immer nur an der positiven Electrode auftritt; ziehen wir, sage ich, alle diese Thatsachen in Betracht, so mufs die vorhin geäufserte Vermuthung, es sei der riechende Körper ein in hohem Grade electro-negativer Salzbilder noch gegründeter erscheinen. Man wird vielleicht einwenden und sagen, die fragliche Substanz sei ein auf secundärem Wege hervorgebrachter zusammengesetzter Körper. In der That ist die Erzeugung eines solchen an und für sich nicht unmöglich, und ich war anfänglich selbst geneigt, den eigenthümlichen Geruch einer derartigen Verbindung zuzuschreiben. Folgende Gründe scheinen mir aber gegen die Richtigkeit einer solchen Annahme zu sprechen. Da chemisch reines Wasser (oder was wir dafür halten) vermischt mit so verschiedenartigen Substanzen, wie z. B. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, einer Reihe von Sauerstoffsalzen, so kann dieses wohl nur allein aus dem Wasser und nicht aus den mit letzterem vermischten Substanzen hervorgehen. Welche

Digitized by Google

secundare Bildung läfst aber das Wasser an der positiven Electrode zu? Der an letzterer sich ausscheidende Sauerstoff könnte sich zum Theil mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen. Diese Verbindung ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, und ihr Dampf besitzt keinerlei Art von Geruch. Auch haben mir meine neuesten Versuche dargethan, dafs Platin mit einer Hülle von Wasserstoffsuperoxyd umgeben gegen gewöhnliches Platin positiv sich verhält. Oxydirtes Wasser kann daher der riechende Stoff nicht seyn. Oder gibt es etwa eine Oxydationsstufe des Wasserstoffes, in welcher sich noch mehr Sauerstoff, als im Wasserstoffsuperoxyd befindet? Ist vielleicht diese Verbindung ein zusammengesetzter Salzbilder, und dürften wohl selbst Chlor, Brom, Jod und Fluor als analoge Zusammensetzungen betrachtet werden? Wie meine eigenen Untersuchungen vor einiger Zeit erwiesen haben, zeigen die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers und wahrscheinlich auch diejenigen der übrigen Metalle ganz dasselbe volta'sche Verhalten, wie Chlor und Brom, beide Klassen von Körpern sind im hohen Grade electro-negativ. Deutet nicht auch diese Thatsache auf eine Aehnlichkeit ihrer chemischen Constitutionhin? Ich wage nicht, mich hierüber irgendwie auszusprechen. Nach dem dermaligen Stande unsers chemischen Wissens dürfen wir noch nicht von der Zusammengesetztheit des Chlors u. s. w. reden, und defswegen will ich auch den durch den volta'schen Strom entbundenen phosphorartig riechenden Stoff als elementar betrachten.

Indem wir aber von der Annahme ausgehen, das riechende Princip sei ein einfacher Körper, und insoferne aus

Digitized by Google

vorhin angeführten Gründen erhellt, dafs derselbe im Wasser enthalten ist, vor der Electrolysation des Wassers jedoch nichts von dem eigenthümlichen Geruch bemerkt wird, so müfsten wir den Schlufs ziehen, dasjenige, was wir reines Wasser nennen, enthalte zwei verschieden electrolytische Verbindungen, die eine aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, die andere aus unserm riechenden Princip und irgend einem electro-positiven Elemente. Geht nun der Strom durch ein so beschaffenes Wasser, so werden die beiden, diese Flüssigkeit constituirenden, Electrolyten zerlegt; die Anione, also Sauerstoff und das riechende Princip treten an der positiven Electrode auf, die Cationc an der negativen. Was nun diese Cationc betrifft, so ist das eine, wie wir wohl wissen, Wasserstoff; möglich nun, dafs das riechende Anion mit einem vom Wasserstoff verschiedenen Elemente vereinigot ist. Allein bis jetzt sind alle meine Versuche, in dem an der negativen Electrode entwickelten Gas noch etwas anderes als Wasserstoff aufzufinden, vergeblich gewesen, was zu beweisen scheint, dafs der riechende Stoff mit Wasserstoff im Wasser verbunden im Wasser vorkommt. Indessen betrachte ich diesen Punct noch nicht als völlig entschieden. Dafs das riechende Princip nur dann sich entbindet, wenn die positive Electrode Gold oder Platin ist, hat denselben Grund, wefshalb an diesen Metallen allein der Sauerstoff während der Electrolyse des Wassers zur freien Entwicklung kommt. Die Verwandtschaft zwischen ihnen und dem riechenden Princip ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht grofs genug, damit eine chemische Vereinigung statt finde. Andere metallische Körper dagegen vermögen sich unter diesen

Digitized by Google

Umständen mit dem fraglichen Stoffe zu verbinden. Die Thatsache, dafs erhitztes gesäuertes Wasser den eigenthümlichen Geruch, selbst bei Anwendung von Gold und Platin, nicht entbindet, mufs daraus erklärt werden, dafs diese Metalle bei höherer Temperatur mit dem in Rede stehenden Körper sich verbinden. Dafs die Anwesenheit von Eisen- oder Zinnoxydulsalzen die Entbindung des riechenden Gases verhindert, scheint mir darin begründet zu sein, dafs das Oxydul mit dem Sauerstoff des Wassers, das riechende Princip mit dem Wasserstoff des Wassers sich vereiniget. Es wirkt mit andern Worten der riechende Körper auf die genannten Metallsalzlösungen gerade so, wie freies Chlor oder Brom. Die Gegenwart der salpetrichten Säure veranlafst eine ähnliche Reaction. Warum erhitztes Platin oder Gold in dem riechenden Gas sich nicht polarisirt, oder warum die polarisirten Metalle durch Erhitzung depolarisirt werden, wird durch die Annahme begreiflich, dafs in beiden Fällen Gold und Platin mit dem riechenden Stoffe sich chemisch vereinigen.

Ehe ich weiter gehe, will ich noch angeben, wie meiner Ansicht nach das riechende Princip polarisirend auf Gold und Platin einwirkt. Bei einigen frühern Anlässen habe ich mich bereits dahin ausgesprochen, dafs ich die Ursache der Veränderungen, welche die meisten Metalle unter gewissen Umständen in ihrem electro-motorischen Verhalten zu erleiden scheinen, nicht in Modificationen dieser Körper selbst suche, sondern auf ihnen abgelagerten Stoffen. Wenn z. B. Platin in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre positiv, in Chlor- oder Bromgas negativ sich polarisirt, so erleidet hiebei das Metall an und für sich selbst keine Veränderung

Digitized by Google

irgend einer Art, und es ist dessen Wasserstoff- oder Chlorhülle, in welcher der Sitz der electro-motorischen Kraft sich befindet, und keineswegs in Platin. Dieses ist nur der Träger der Materie, die den Strom erregt. Die Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung brauche ich hier nicht wieder anzuführen, da ich dieselben unlängst in mehrern wissenschaftlichen Zeitschriften gegeben habe. Auf eine gleiche Weise verhält es sich nun auch mit der von Gold und Platin in einer Atmosphäre unseres riechenden Gases erlangten negativen Polarität. Dieser Körper bildet um die genannten Metalle herum eine unendlich dünne, an ihnen nur auf eine mechanische Weise haftende Hülle. Wird nun ein so beschaffenes Metall in Wasser gebracht, in welchem ein Stück desselben Metalles von unveränderter Oberfläche sich befindet, so bilden die beiden Metallstücke mit der Flüssigkeit eine Kette. Wird diese geschlossen, so verbindet sich das riechende Princip mit dem Wasserstoffe der jenem benachbarten Wassermolecüle, es findet Electrolysation und damit auch ein Strom statt.

Was die Depolarisation des Platins betrifft, welche statt findet, wenn dieses Metall in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gebracht wird, so kann dieselbe ihren Grund darin haben, dafs letzteres Element mit der am Metalle haftenden Schicht des riechenden Principes sich chemisch verbindet. Indessen ist, um das Verschwinden der negativen Polarität der Metalle unter den angegebenen Umständen zu begreifen, nicht einmal nöthig, das Stattfinden einer solchen chemischen Verbindung anzunehmen. Da Wasserstoff das Platin positiv, das riechende Princip dasselbe Metall negativ polarisirt, so würde letzteres kein electro-motorisches

Digitized by Google

Vermögen zeigen, wenn ein Gemenge von Wasserstoff und dem riechenden Körper das Platin umgäbe, und wenn jene beiden, auf eine entgegengesetzte Weise polarisirenden Elemente in einem gewissen Mengenverhältnisse vorhanden wären. Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass die dem Platin durch Chlor oder Brom ertheilte negative Polarität dadurch aufgehoben werden kann, dafs man das Metall für einige Augenblicke in Wasserstoffgas hält. Wie man sieht, wirkt letzteres Element in volta'scher Hinsicht ganz in derselben Weise auf das riechende Princip, wie es auf Brom oder Chlor reagirt. Dürfen wir nun nicht aus dieser Gleichheit des Verhaltens den Schlufs ziehen, dafs unser riechender Körper ein Stoff sei, ähnlich dem Chlor und dem Brom? Dafs mit Wasser überzogenes Platin oder Gold durch das riechende Gas nicht merklich polarisirt wird, rührt vielleicht von der äufsert geringen Auflöslichkeit dieser Substanz in Wasser her. Die kurze Dauer des Stromes, den diese Metalle in ihrem polarisirten Zustande erregen, hat ihren Grund ohne Zweifel in der unendlich dünnen Hülle, welche das riechende Princip um dieselben her bildet.

Gehen wir nun zur Erörterung der Polarisations-Erscheinungen über, welche die gewöhnliche, aus Spitzen strömende Electricität im Golde und Platin verursacht. Eine oberflächliche Vergleichung derselben mit denen, welche das riechende Gas veranlafst, mufs zu der Ueberzeugung führen, dafs zwischen beiden Reihen von Phänomenen die gröfste Analogie besteht. Dieselben Metalle, welche durch das riechende Gas negativ polarisirt werden, sind es auch, welche in den gleichen Zustand treten, wenn man

Digitized by Google

sie in die Wirkungssphäre der ausströmenden Electricität bringt. Auch müssen, damit man ein solches Resultat erhält, Bedingungen erfüllt werden, ganz übereinstimmend mit denen, unter welchen die negative Polarität in den edeln Metallen durch das riechende Princip hervorgerufen wird. Die Thatsache ferner, dafs diese Metalle nicht polarisirt werden, wenn man durch die oben angegebenen Mittel die ausströmende Electricität ihres eigenthümlichen Geruches beraubt, scheint überzeugend darzuthun, dafs die Ursache der Polarität nicht in dem electrischen Ausströmungsact liegt, sondern dass sie (die Ursache der Polarität) in dem dabei sich entwickelnden riechenden Princip gesucht werden mufs. Zu einer gleichen Folgerung führt auch das Factum, dafs Gold und Platin negative Polarität erlangen, ob sie dem Einflusse der positiven oder dem der negativen Electricität ausgesetzt werden; denn hätte letztere unmittelbaren Antheil an der Polarisation der Metalle, so könnten diese offenbar unter genau entgegengesetzten Umständen sich nicht auf die gleiche Weise polarisiren. Bekanntlich entwickelt sich aber der phosphorartige Geruch an den Spitzen eines negativen Conductors eben so gut, als an denen eines positiven, und weil aus den vorhin angegebenen Gründen die Ursache der negativen Polarität in dem riechenden Princip liegt, so dürfen wir uns auch nicht darüber verwundern, dafs in der Nähe positiver und negativer Spitzen die edeln Metalle negativ polarisirt werden. Dafs erhitzte Spitzen den electrischen Geruch nicht entbinden, möchte darin begründet sein, dafs das riechende Princip bei höherer Temperatur mit der Substanz der Spitzen in Verbindung tritt. Warum Wasser, das die Spitzen

Digitized by Google

bedeckt, wie deren Erhitzung wirkt, weifs ich für jetzt nicht anzugeben.

Die merkwürdige Thatsache, dafs Gold und Platin nicht in den polaren Zustand treten, wenn sie selbst die ausströmenden Spitzen bilden, hat nach meiner Ansicht ihren Grund ganz einfach darin, dafs das riechende Princip unter diesen Umständen nicht an den Metallen haften kann, da beide (Metall und riechendes Princip) wegen der Gleichheit ihres electrischen Tensionszustandes sich abstofsen. Ueber die Thatsachen, dafs erhitztes oder befeuchtetes Platin und Gold gegenüber den Ausströmungsspitzen sich nicht polarisiren, und dafs Wasserstoff und die Erwärmung die Polarität der edeln Metalle aufheben, brauche ich mich nach den vorangegangenen Erörterungen nicht weiter zu verbreiten.

Aus den Thatsachen, welche sich auf die Polarisation des Goldes und Platins durch gewöhnliche Electricität beziehen, glaube ich nun den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs der Ursache nach kein Unterschied bestehe zwischen der negativen Polarität dieser Metalle, hervorgerufen durch das riechende Princip, welches bei der Electrolyse des Wassers entbunden wird und derjenigen, veranlafst durch den riechenden electrischen Büschel. Läfst man aber diese Folgerung als gegründet gelten, so mufs auch zugegeben werden, dafs in der Luft wie im Wasser ein Electrolyt enthalten sei, dessen electro-negativer Bestandtheil oder dessen Anion der gleiche Körper ist, der sich bei der Electrolysation des Wassers an dem positiven Pole entbindet. Da nun das sogenannte Ausströmen der Electricität aus Spitzen nichts anderes ist, als der Ausgleichungsact

Digitized by Google

der electrischen Gegensätze und dieser Act dasjenige constituirt, was die Physiker einen Strom nennen, so begreift sich unschwer, wie das riechende Gas an den Spitzen zur Entwicklung kommt. Der vorhin erwähnte, in der Luft enthaltene Electrolyt braucht nur in dem Kreise eines solchen Stromes sich zu befinden, damit dessen Bestandtheile auseinander treten, damit derselbe electrolysirt werde. Da nun, wo der electrische Ausgleichungsakt am lebhaftesten vor sich geht, da mufs auch die Electrolyse am lebhaftesten stattfinden, somit daselbst auch der stärkste sogenannte electrische Geruch wahrgenommen und dort auch Gold oder Platin am stärksten negativ polarisirt werden. Diese Folgerungen werden in der That durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Nachdem wir nun die Thatsachen kennen, von welchen bis jetzt die Rede gewesen ist, wer wird nicht an den eigenthümlichen Geruch denken, den man beim Stattfinden von Gewittern, immer aber in der Nähe eines Ortes wahrnimmt, den der Blitz getroffen. Dieser Geruch wird zwar gewöhnlich als ein schweflichter bezeichnet, von vielen Beobachtern aber auch mit demjenigen des Phosphors verglichen. (Man sehe nach, was *Arago* in dem *Annuaire pour l'an* 1838 über diesen Gegenstand sagt). Zweimal in meinem Leben hatte ich selbst Gelegenheit, den Geruch wahrzunehmen, welcher in Folge von Blitzschlägen entwickelt wurde. Als zwölfjähriger Knabe befand ich mich eines Tages nur wenige Schritte von der Kirche meines Geburtsortes (Metzingen in Würtemberg) entfernt, als ein Blitz in deren Thurm schlug. Da zufälliger Weise die Kirchenthüre offen stand, so ging ich mit mehrern Per-

Digitized by Google

sonen unmittelbar nach erfolgtem Schlage in das Gebäude, und bemerkte gleich bei meinem Eintreten einen ziemlich stark stechenden Geruch, den ich damals auch für schwefelicht erklärte. Zu gleicher Zeit war das ganze Schiff der Kirche mit einem bläulichten Dunste erfüllt. Im vorigen Sommer traf der Blitz eine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende kleine Kapelle; etwa sechs Stunden nachher kehrte ich nach meiner Wohnung zurück, die etwa 150 Schritte von der Kapelle entfernt liegt. Meine Leute erzählten mir, dafs unmittelbar nach erfolgtem Blitzschlage das ganze Haus mit einem stechenden Qualm erfüllt worden sei, der mehrere Stunden bemerklich gewesen. In den Zimmern, deren Thüren häufig geöffnet werden, konnte ich keinen Geruch mehr wahrnehmen, in dem Empfangszimmer aber, das an jenem Tage vor mir noch Niemand betreten hatte, bemerkte ich einen solchen ganz deutlich, und meine herbeigerufene Frau erklärte mir, dafs er, obwohl schwächer, ganz gleich mit dem von ihr beim Blitzschlage wahrgenommenen Geruch sei. Wenn ich von der Art desselben Andern eine Vorstellung geben sollte, so würde ich sagen, dafs es schwach nach Phosphor und schweflichter Säure roch. Noch muss ich beifügen, dafs in den Häusern meiner Nachbarn dieselben Geruchsbeobachtungen gemacht wurden, wie in meiner Wohnung.

Es hätte zwar meines Zeugnisses nicht bedurft, um die Thatsache festzustellen, dafs das Einschlagen des Blitzes die Entwicklung eines riechenden Principes veranlasst; allein bei der noch immer sehr grossen Räthselhaftigkeit dieses Phänomens können die Beobachtungen darüber nicht genug gehäuft werden, namentlich von Physikern. Ueberdiefs

Digitized by Google

hat die von mir zuletzt erzählte Thatsache noch das Merkwürdige an sich, dafs der eigenthümliche Geruch auffallend stark entwickelt wurde, verhältnifsmäfsig weit entfernt vom Gegenstand, den der Blitz getroffen.

Was mich betrifft, so bin ich sehr geneigt, anzunehmen, dafs das durch den Blitz entbundene riechende Princip die nämliche Substanz ist, welche durch die Electricität unserer gewöhnlichen Maschinen und bei der Electrolysation des Wassers in Freiheit gesetzt wird; und defshalb zweifle ich auch nicht, dafs Platin in einem Raume erfüllt mit dem durch einen Blitz entwickelten Geruch, negative Polarität erlangen würde. Auch trage ich die Ueberzeugung, dafs wenn an gewitterhaften Tagen Platin oder Goldbleche in höhere Luftregionen gebracht würden, dieselben in den electro-negativen polaren Zustand träten. Ich spreche hier diese Vermuthung namentlich auch in der Absicht aus, um die Physiker zu derartigen Versuchen zu veranlassen.

Der Blitz ist im Grofsen, was die aus Spitzen strömende Electricität im Kleinen; der das riechende Princip enthaltende electrolytische Körper ist durch die ganze Atmosphäre verbreitet, und wird letztere von Blitzen durchzuckt, so erfolgt da, wo diese Erscheinung statt findet, im grofsen Mafsstabe Electrolysation jenes zusammengesetzten Körpers und dessen Anion wird in verhältnifsmäfsig bedeutenden Quantitäten entbunden. Daher der starke durch Blitzschläge entwickelte Geruch. Die Aussage der Einen, dafs derselbe schwefelicht, die Behauptung der Andern, dafs er phosphorartig sei, können beide wahr sein; denn ich habe bemerkt, dafs wenn die durch die Electrolyse

Digitized by Google

des Wassers entbundene Substanz in einem Gefässe möglichst stark angehäuft wird (wie diefs z. B. in der Zersetzungszelle geschieht) dieselbe etwas stechend riecht, und dafs ihr Geruch mehr demjenigen des Phosphors gleicht, wenn sie mit Luft verdünnt wird. Nun weiss Jedermann, dafs das vulgäre Urtheil alles als schwefelicht bezeichnet, was das Geruchsorgan stechend afficirt. Kommt der durch den Blitz entbundene gasförmige Körper concentrirt in die Nase des Beobachters, so wird dieser von der Wahrnehmung eines Schwefelgeruches reden, wenn mit viel Luft verdünnt von derjenigen eines phosphorartigen. Aus Gesagtem folgt auch, dafs je näher wir dem Orte sind, wo das Blitzphänomen statt findet, um so stechender wird auch der von uns wahrgenommene Geruch sein.

Eine wichtige Frage mufs ich noch erheben, bevor ich diese Abhandlung schliefse. Ist der von mir vorausgesetzte Electrolyt in der Luft vorhanden unabhängig von dem in ihr sich befindenden Wasserdampf, oder wird jener durch diesen in die Atmosphäre geführt? Diese Frage kann natürlich einzig nur auf dem Wege der Erfahrung beantwortet werden, und ich habe bis jetzt noch nicht die Zeit gehabt, die Sache durch Versuche auszumitteln. Würde der electrolytische Körper durch die Verdampfung des Wassers der Luft zugeführt werden, so müfste unter sonst gleichbleibenden Umständen mit dem Feuchtigkeitszustand der letztern auch die Intensität des electrischen Geruches wechseln, welcher sich an ausströmenden Spitzen entwickelt und gar kein Geruch dürfte entbunden werden, wenn die Electricität in vollkommen wasserfreie Luft überginge. Ich brauche kaum zu sagen, dafs je nachdem das Experiment

Digitized by Google

die gestellte Frage beantwortet, wir Probleme von neuer und höchst wichtiger Art zu lösen haben werden. Welchen weitausgehenden Vermuthungen würde z. B. die Thatsache nicht Raum geben, dafs in einem Gemenge von reinem Sauerstoff und Stickstoff das polarisirende und riechende Princip sich erzeugte? Eben so wichtig zu wissen ist, ob Wasser das auf synthetischem Wege aus chemisch reinem Sauerstoff und Wasserstoff gebildet worden, durch seine Electrolyse die riechende Substanz liefert.

Wie nun dem aber auch sein mag, das Vorhandensein des fraglichen Electrolyten im Wasser und in der Luft, den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Materien, kann kaum fehlen, eine wichtige Bedeutung zu haben, und fernere Untersuchungen dürften herausstellen, dafs dieser Körper in dem Haushalte der belebten wie unbelebten Natur, namentlich aber bei den electrischen Phänomenen unsers Planeten eine grofse und bis jetzt noch ungeahnte Rolle spielt. Dafs die Physiker und Chemiker von dem Daseyn einer solchen Verbindung bis jetzt noch keine Kenntnifs oder nur eine Ahnung haben, beweist nichts gegen deren Existenz. Hat doch ein sehr greifbarer Körper zwanzig Jahre hindurch die geschicktesten Analytiker getäuscht und sie zu der Annahme veranlafst, nichts ihm Fremdartiges schliefse er in sich, und heute erfahren wir, dafs derselbe gemischter Beschaffenheit sei. Und welcher Chemiker hat vor Davy's glänzenden Entdeckungen Kunde gehabt von den Metallen, welche einen so bedeutenden Bestandtheil der Alkalien und Erden ausmachen?

Denken wir uns den fraglichen Elektrolyten nur in ver-

Digitized by Google

hältnifsmäfsig kleinen Mengen durch die Atmosphäre und im Wasser verbreitet, und nehmen wir an, derselbe sei in vielen Beziehungen dem Wasser sehr ähnlich, so ist leicht begreiflich, warum bis jetzt unsere chemischen Reagentien die Existenz der in Rede stehenden Substanz nicht nachgewiesen haben.

Damit wir übrigens über den in dieser Abhandlung besprochenen Gegenstand vollständige Gewifsheit erlangen, ist vor allem nothwendig, dafs die riechende Substanz isolirt und in merklicher Menge dargestellt, und deren chemische Beziehungen zu andern Körpern genau ermittelt werde. Dieser Zweck läfst sich vor der Hand nur dadurch erreichen, dafs man mit Hülfe der bewunderungswürdigen, nach dem Grove'schen Princip construirten Säule Wasser in möglichst grofsen Quantitäten electrolysirt. Der hiebei erhaltene Sauerstoff wird gesondert aufgefangen und das mit ihm vermengte riechende Gas durch geeignete Mittel abgeschieden. Vielleicht eignet sich zu diesem Behufe am besten das Quecksilber, von defsen Verbindung mit dem riechenden Princip anzunehmen ist, es lasse sich durch starke Erhitzung zerlegen.

Indem ich diese Arbeit schliefse, kann ich nicht umhin den Wunsch zu äufsern, dafs die Physiker und Chemiker, welche geneigt sind, mit mir die oben besprochenen Erscheinungen weiter zu verfolgen, sich in den Besitz eines Grove'schen Apparates setzen möchten; denn nur durch dieses mächtige Werkzeug ist es mir möglich geworden, die Thatsachen zu ermitteln, von denen die erste Abtheilung dieses Aufsatzes handelt. Die Grove'sche Säule wird, ich bin dessen fest überzeugt, in einer nahen

Digitized by Google

Zukunft schon, auf dem Gebiete der Chemie zu Entdeckungen führen, wenigstens eben so glänzend, als diejenigen waren, mit welchen der grofse brittische Naturforscher die Wissenschaft im Anfange dieses Jahrhunderts bereichert hat.“

Nachdem der Leser mit dem Inhalt der voranstehenden nun gerade vor vier Jahren geschriebenen Abhandlung sich bekannt gemacht hat, wird er in den Stand gesetzt sein, den Gang der Untersuchung, deren Beschreibung Zweck des vorliegenden Werkchens ist, zu begreifen und eine klare Einsicht zu gewinnen in dem Zusammenhang, in welchem meine frühern Arbeiten über das Ozon mit den spätern gleicher Art stehen. Defshalb hoffe ich auch, es werde dem Leser erwünscht sein, diesen Aufsatz an die Spitze dieser Schrift gesetzt zu sehen.

Der äufserst geringen Menge halber, in welcher das Ozon sowohl bei der electrolytischen Wasser-Zersetzung als auch beim Ausströmen der gewöhnlichen Electricität in die atmosphärische Luft erzeugt wird, war es mir, aller meiner Bemühungen ohngeachtet, bisher nicht möglich gewesen, diesen merkwürdigen Körper in wiegbarer Quantität darzustellen, ihn zu isoliren., und dessen chemische Natur näher zu untersuchen. In der That, wie kräftig jetzt auch unsere volta'schen Vorrichtungen sind, so sieht man doch leicht ein, dafs um mit einer Säule z. B. nur tausend Kubikfufs ozonhaltigen Sauerstoffgases zum Behufe der Abscheidung des riechenden Principes darzustellen, ein nicht geringer Aufwand an Zeit und Geld gemacht werden müfste, ein Aufwand, dem meine Geldkräfte wenigstens nicht gewachsen wären.

Digitized by Google

Zu meinem grofsen Bedauern sah ich mich daher gezwungen, ein Feld der Forschung brach liegen zu lassen, das eine so reiche Ausbeute an theoretisch wichtigen Resultaten zu liefern versprach und die wissenschaftliche Neugierde so sehr reizte. Ich gab jedoch die Hoffnung, auf die eine oder die andere Weise, in früherer, oder späterer Zeit, doch noch zu meinem Zwecke zu gelangen nicht auf und hegte namentlich die Erwartung, dafs es mir möglich werden würde, das Ozon auf anderm, als volta'schem oder electrischem Wege zu erzeugen. — Um eine richtige Kenntnifs von der chemischen Natur dieses riechenden Körpers zu gewinnen, schien es mir durchaus nöthig zu seyn, denselben durch rein chemische Mittel zu erhalten; diesem Ziele steuerte ich daher in neuester Zeit zu und wie aus der folgenden Beschreibung meiner Versuche erhellen wird, ist es mir auch vollkommen gelungen, dasselbe zu erreichen. — Wie mich vor einigen Jahren der sowohl bei der Electrolyse des Wassers als bei gewöhnlichen electrischen Entladungen auftretende eigenthümliche Geruch zur Entdeckung des Ozons führte, so war es auch wieder der Geruchssinn, der mir als Leiter bei meinen Untersuchungen über die Bildung des gleichen Körpers auf chemischem Wege diente und die ersten Anhaltspunkte gewährte für die Anstellung von Versuchen, über welche Bericht zu erstatten, ich eben im Begriffe stehe. Ich glaubte dieses Umstandes erwähnen zu sollen, da die Kenntnifs der Verhältnisse, (wie unbedeutend auch diese an und für sich sein mögen), unter welchem eine Entdeckung gemacht wird, ein ganz eigenthümliches Interesse gewährt und für die Geschichte der Wissenschaft

Digitized by Google

nicht ohne Werth ist. Ich habe des Umstandes aber auch defshalb Erwähnung gethan, weil derselbe zeigt, von welcher Wichtigkeit die Gerüche für chemische Untersuchungen werden können und wie sehr sie daher verdienen, von den Chemikern beachtet zu werden. In der That, hätte ich mich nicht von dem Geruche leiten lassen, so würde ich sicherlich weder meine frühern, auf das Ozon sich beziehenden Resultate erhalten, noch auch diejenigen Thatsachen ermittelt haben, von welchen jetzt sofort die Rede sein soll.

Der durch die Electricität unserer Maschinen oder durch Blitzschläge entwickelte Geruch ist nicht selten mit demjenigen verglichen worden, welchen der Phosphor in der Luft zeigt. Bei der Gleichheit des Geruches nun, welchen das volta'sche und electrische Ozon haben und bei der Uebereinstimmung der electromotorischen Eigenschaften dieser beiden riechenden Principe war es ganz natürlich, dafs ich den Phosphor selbst zum Gegenstand meiner Untersuchungen machte und die Atmosphäre, hinsichtlich ihres volta'schen Verhaltens näher untersuchte, welche sich bildet, wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Die Thatsachen nun, welche ich unter den zuletzt angeführten Umständen ermittelt habe, werden den hauptsächlichsten Gegenstand dieser Schrift bilden und um später bei meinen theoretischen Erörterungen über dieselben mich leichter auf sie beziehen zu können, werde ich dieselben mit Ziffern bezeichnen.

1. Wird ein Stückchen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Fla-

Digitized by Google

sche von mäfsigem (etwa einen Liter fafsenden) Inhalt gebracht, ohne dafs dieser Phosphor vorher getrocknet worden, so bemerkt man unmittelbar nachher einen Geruch, welcher der eigenthümliche Phosphorgeruch ist, mit demjenigen des Knoblauches einige Aehnlichkeit hat, aber von einer nur etwas feinen Nase durchaus nicht mit dem Ozongeruch verwechselt werden kann.

2. Läfst man, nachdem der Phosphor nur kurze Zeit, z. B. eine Minute lang in der Flasche gelegen, d. h. der beschriebene Geruch in merklicher Stärke sich entwickelt hat, einen wohl gereinigten Gold- oder Platinstreifen nur etwa 20 Sekunden lang in die so beschaffene Atmosphäre eintauchen, so erscheint ein solcher Streifen merklich stark und zwar positiv polarisirt, wenn man zwischen denselben und einen gewöhnlichen Goldstreifen ein empfindliches Galvanometer, zwischen die Metallbleche selbst aber reines, oder schwach gesäuertes Wasser stellt.

   Läfst man den Phosphor länger in der Flasche liegen, so wird der fragliche Geruch immer stärker, bis seine Intensität endlich ein Maximum erreicht hat und untersucht man von Zeit zu Zeit die volta'sche Beschaffenheit der über dem Phosphor stehenden Luft, so zeigt sich, dafs deren positives Polarisationsvermögen sich ebenfalls steigert, bis es auch seinerseits ein Maximum erreicht hat.

3. Ist dieses Maximum eingetreten, so findet eine rückgängige Bewegung statt, d. h. vermindert sich das positive Polarisationsvermögen unserer Luft wieder

Digitized by Google

und wird dasselbe immer schwächer, bis es endlich ganz verschwindet und auf Null herabgesunken ist.

4. Dieser Nullzustand dauert aber nicht an: je nach Umständen, von denen später die Rede sein soll, geht er rascher oder langsamer in den negativen über; es erlangt mit andern Worten unsere Atmosphäre das Vermögen, einen in sie nur wenige Sekunden lang hineingehaltenen Gold- oder Platinstreifen merklich stark negativ zu polarisiren.
5. Wie nun im Anfange des Versuches die Stärke des positiven Polarisationsvermögens der Phosphoratmosphäre nach und nach bis auf ein gewifses Maximum sich steigert, so ist es auch mit der negativen Polarität der Fall und kann nach meinen bisherigen Versuchen das Maximum der letztern ungefähr eben so weit gehen, als das der positiven Polarität.
6. Nähert sich die Phosphoratmosphäre ihrem volta'schen Nullpunkte, so wird eine merkliche Veränderung in dem Geruche derselben wahrgenommen, dieser ist nun demjenigen des Ozons schon sehr ähnlich geworden; hat aber die fragliche Atmosphäre einmal den negativ polaren Zustand angenommen, so vermag auch die feinste Nase nicht mehr den geringsten Unterschied zwischen dem Geruch des auf volta'schem oder electrischem Wege erzeugten Ozons und demjenigen unserer Phosphorluft zu erkennen und dieser Geruch weicht, wie bereits bemerkt worden, so sehr von dem eigentlichen Phosphorgeruch ab, dafs, wenn man einmal beide kennt, sie nie mehr miteinander verwechselt werden können.

Digitized by Google

7. Ist die Beschaffenheit der über Phosphor stehenden Luft einmal negativ geworden, so kann sie zwar unter gewissen Umständen längere Zeit in diesem Zustande verharren, jedoch eben so leicht auch wieder voltaisch indifferent werden, ja sogar wiederholt positive Polarität annehmen. Derartige Veränderungen des volta'schen Zustandes unserer Atmosphäre laufen auch den Geruchsveränderungen derselben parallel.

Von dieser merkwürdigen Veränderlichkeit der Polarität giebt folgender Versuch ein auffallendes Zeugnifs. Sechs numerirte Ballone, jeder etwa dreifsig Liter haltend und mit atmosphärischer Luft gefüllt, dienten zum Versuche. In jeden derselben wurde ein zolllanges Stückchen Phosphors gelegt, ohne dafs dieses vorher von dem ihm anhängenden Wasser befreit worden wäre; auch waren die innern Wandungen der Glasgefässe noch ziemlich stark befeuchtet, indem sie unmittelbar vor Anstellung des Versuches mit destillirtem Wasser gereiniget worden waren. Derselbe nahm den 29. Merz Abends sieben Uhr seinen Anfang und wurde bei einer Temperatur von 7—8° angestellt.

Ballon N^ro^ 1.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 170°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends „ „ 152°.
Den 31. Merz 6 Uhr „ negative „ 120°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 45°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 100°.

Ballon N^ro^ 2.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 180°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends negative „ 2°.

Digitized by Google

Den 31. Merz 6 Uhr Abends negative Abweichung 115°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 100°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 115°.

Ballon N^ro 3.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 60°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends volta'sche Neutralität.
Den 31. Merz 6 Uhr „ negative Abweichung 115°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 80°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 110°.

Ballon N^ro 4.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 50°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends negative „ 40°.
Den 31. Merz 6 Uhr „ „ „ 120°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 110°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 170°.

Ballon. N^ro 5.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 35°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends volta'sche Neutralität.
Den 31. Merz 6 Uhr „ negative Abweichung 60°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 115°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 115°.

Ballon N^ro 6.

Den 30. Merz 11 Uhr Morgens positive Abweichung 20°.
Den 30. Merz 5 Uhr Abends negative „ 20°.
Den 31. Merz 6 Uhr „ „ „ 50°.
Den 1. April 5 Uhr „ „ „ 115°.
Den 2. April 7 Uhr „ „ „ 90°.

Digitized by Google

Ueber vier Tage hinaus wurde die Prüfung der volta'schen Beschaffenheit der Phosphoratmosphäre nicht fortgesezt; aus einstweilen ermittelten anderweitigen Thatsachen weifs ich aber, dafs bei gewöhnlicher Temperatur und nicht luftdicht verschlossenen Flaschen die negative Polarität der fraglichen Luft fortdauert, so lange nicht aller Phosphor oxidirt ist. Verschliefst man aber hermetisch eine Versuchsflasche, deren Atmosphäre electronegativ geworden ist und die noch ein Stück Phosphor enthält, so verschwindet nach einiger Zeit diese Polarität und wird die Atmosphäre wieder positiv; in welchem Zustande sie auch verharrt, falls die Umstände unverändert bleiben; d. h. nicht frische Luft oder Sauerstoff in den Ballon eingeführt wird. Wie bizarr und räthselhaft auch die Veränderungen des volta'schen Zustandes der über Phosphor stehenden atmosphärischen Luft auf den ersten Anblick hin erscheinen mögen, so werden sie uns später doch vollkommen begreiflich werden.

8. Was nun die Umstände betrifft, von welchen der Wechsel des volta'schen Zustandes unserer Atmosphäre bedingt wird, so mufs als wichtigster die Temperatur bezeichnet werden. Ist diese Null oder nur wenige Grade über Null, so wird zwar die über Phosphor stehende Luft ziemlich rasch positive Polarität annehmen, nie aber in den entgegengesetzten Zustand übergehen, nie einen Geruch nach Ozon entwickeln. Oder um die gleiche Sache anders auszudrücken, es wird die Atmosphäre so lange nicht negativ polar werden, so lange nur nach Knoblauch riechen, als

Digitized by Google

der Phosphor in derselben nicht oder nur äufserst schwach leuchtet.

9. Je höher innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur wird, um so rascher findet der Wechsel des volta'schen Zustandes unserer Phosphorluft statt. Wird z. B. bei einem Thermometerstand von 16° ein Stück Phosphor in eine lufthaltige Flasche gebracht, so tritt schon in wenigen Minuten das Maximum der positiven Polarität ein und zeigt die gleiche Luft nach Verlauf von weiteren 10 — 12 Minuten bereits negative Polarität und Ozongeruch. Ja es kann die Zeit, innerhalb welcher ein solcher Polaritäts- und Geruchswechsel statt findet, um ein noch Merkliches abgekürzt werden. Macht man z. B. beim Versuch von einem kleinen Fläschchen Gebrauch und reibt man den Phosphor mit Löschpapier so stark ab, dafs derselbe in der Dunkelheit sehr stark leuchtet, so zeigt die Luft schon in der ersten Minute negative Polarität und Ozongeruch. Und ist der Phosphor seinem Schmelzpunkte nahe, so macht er beinahe augenblicklich die über ihm stehende Luft negativ und entwickelt in ihr den electrischen Geruch.

10. Phosphor auch noch so lange mit reinem Sauerstoffgas zusammengestellt entwickelt in diesem nur die positive Polarität und nie den Ozongeruch.

11. Läfst man in eine mit Luft gefüllte Flasche nur wenige Tropfen Aethers fallen, so wird Phosphor diese Atmosphäre zwar schnell positiv polarisiren, aber den entgegengesetzten volta'schen Zustand in derselben

Digitized by Google

nie hervorrufen, noch auch den Geruch nach Ozon entwickeln.

12. Atmosphärische Luft mit Weingeistdampf, ölbildendem Gas oder Schwefelwasserstoffgas gemengt, nimmt in Berührung mit Phosphor eben so wenig negative Polarität an, als sie in sich den Ozongeruch zur Entwicklung kommen läfst. Sie verhält sich ganz und gar wie Aetherdampf haltige Luft oder reines Sauerstoffgas.
13. Wasserstoffhaltige Luft wirkt wie gewöhnliche.
14. Der Strom erregt durch Platin oder Gold, das in unserer Atmosphäre entweder positiv oder negativ polarisirt worden, ist von sehr kurzer, beinahe nur augenblicklicher Dauer.
15. Ein durch unsere Phosphorluft negativ polarisirter Platinstreifen kann dadurch depolarisirt werden, dafs man denselben in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas hält. Nur wenige Sekunden reichen hin, um diesen Zweck zu erreichen; läfst man aber den Streifen zu lange im Wasserstoffgas eingetaucht, so nimmt er positive Polarität an. Ein negativ polarisirter Goldstreifen erleidet die angegebene Veränderung nicht.
16. Negativ oder positiv polarisirte Gold- oder Platinstreifen verlieren durch Erhitzung augenblicklich ihre Polarität.
17. Läfst man atmosphärische Luft so lange über Phosphor stehen, bis deren positives Polarisationsvermögen wieder auf Null herabgesunken ist, entfernt man dann aus ihr den Phosphor und führt in sie hierauf leicht oxidirbare Materien, z. B. zertheiltes Eisen, Zink,

Digitized by Google

Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, u. s. w., diese Substanzen mit der fraglichen Luft schüttelnd, so erlangt letztere unter diesen Umständen beinahe plötzlich wieder ihre positive Polarität.

18. Läfst man atmosphärische Luft so lange in Berührung mit Phosphor, bis sie das Maximum ihrer positiven Polarität erlangt hat, und schüttelt man dann diese Luft mit den im vorigen Paragraphen erwähnten Materien, so wird die positive Polarität noch um ein Merkliches gesteigert. In einem Falle z. B. vermochte die über Phosphor gestandene Luft einen in sie zwanzig Sekunden lang gehaltenen Goldstreifen so stark positiv zu polarisiren, dafs er eine Ablenkung von 85° bewerkstelligte. Nachdem diese Luft mit Feilspänen geschüttelt worden war, polarisirte sie unter sonst gleichen Umständen denselben Streifen so, dafs dieser die Nadel um 170° in gleichem Sinne ablenkte.

19. Läfst man die atmosphärische Luft das Maximum ihrer negativen Polarität erreichen und schüttelt sie dann mit Eisenfeilspänen u. s. w., so wird diese Polarität beinahe augenblicklich vernichtet und die Luft ist nicht etwa blos voltaisch neutral geworden, sie hat nun den Zustand positiver Polarität angenommen.

In einem Falle, wo unsere Atmosphäre einen Goldstreifen nach zwanzig Sekunden langem Eintauchen so stark polarisirt hatte, dafs er eine Ablenkung von 100° im negativem Sinne veranlafste, erlangte die gleiche Luft nach stattgefundenem Schütteln mit einem leicht oxidirbaren Metalle eine positive Polarität, welche

Digitized by Google

dem Streifen ein Ablenkungsvermögen von 80° im positiven Sinne zu ertheilen vermochte.

20. Mit ihrer negativen Polarität verliert die Luft auch ihren Ozongeruch ganz und gar und tritt mit der Wiederannahme der positiven Polarität der eigentliche Phosphorgeruch auf.

21. Wird die Phosphoratmosphäre, nachdem sie durch Schütteln mit leicht oxidirbaren Körpern entweder aus dem negativen Zustand in den positiven, oder aus einem geringern Grade der positiven Polarität in einen höhern Grad übergeführt worden, mit einer Lösung von Glorgold behandelt, so verliert sie ihr positives Polarisationsvermögen gänzlich. Aus der Goldauflösung, welche diese Depolarisation bewerkstelliget hat, scheiden sich wahrnehmbare Goldtheilchen aus.

Ehe ich in der Beschreibung meiner Versuche weiter gehe, will ich die in den voranstehenden Paragraphen bezeichneten Thatsachen einer Erörterung unterwerfen, da das Verständnifs dieser so sonderbaren Erscheinungen auch diejenigen begreiflich machen mufs, von welchen später die Rede sein wird.

Es wird wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dafs das Vermögen unserer Phosphoratmosphäre einen in sie gehaltenen Goldstreifen, je nach Umständen, entweder positiv oder negativ zu polarisiren von eigenthümlichen Materien herrührt, die das Metall umhüllen, und dafs somit das letztere bei unsern Versuchen nur als Träger oder Auffänger der electro-motorischen Substanzen dient, welche bei der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphor entbunden werden. Hieraus folgt nun

Digitized by Google

auch, dafs während dieser Einwirkung wenigstens zwei gas- oder dampfförmige Materien sich erzeugen, von denen die eine ein electropositiver die andere ein electronegativer Körper ist. Es ergibt sich ferner aus den obenangeführten Thatsachen, dafs unter den gewöhnlichen Umständen die Bildung des electropositiven Principes vorzugsweise im Anfange der zwischen Luft und Phosphor Platz greifenden Thätigkeit statt findet, dafs in den spätern Stadien dieser Reaction dagegen die electronegative am reichlichsten sich erzeugt. Oder um die Sache noch genauer zu bezeichnen: es bildet sich bei niedrigern Temperaturen hauptsächlich der electropositive Körper, bei höhern Wärmegraden die electronegative Materie. Aus der Gleichzeitigkeit des Auftretens beider Arten von Körpern in verschiedenen, durch die Temperatur bestimmten Verhältnissen wird der oben bezeichnete Wechsel in den volta'schen Zuständen der über Phosphor stehenden Luft vollkommen begreiflich. Finden sich beide Materien in einer solchen Menge vor, dafs ihre entgegengesetzten electromotorischen Kräfte sich das Gleichgewicht halten, so wird die Luft, welche der Träger dieser Körper ist, voltaisch neutral erscheinen; waltet die electropositive Substanz vor, so besitzt sie positives Polarisationsvermögen; überwiegt die electronegative Materie die positive, so mufs die Atmosphäre eine negativ polarisirende Kraft besitzen.

Es fragt sich nun zunächst, was denn die electropositive Substanz sei, welche bei der langsamen Einwirkung der Atmosphäre auf den Phosphor zum Vorschein kommt. Die Chemiker nehmen bekanntlich an, dafs der Phosphor

Digitized by Google

die Fähigkeit besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur in luftleeren oder lufterfüllten Räumen, namentlich aber auch in der atmosphärischen Luft zu verdampfen.

Die Aufnahme dieses Dampfes ist es nun auch zunächst und vorzugsweise, welcher die atmosphärische, über Phosphor gestandene Luft ihr positives Polarisationsvermögen verdankt. Den thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert das volta'sche Verhalten des Phosphors.

Fährt man ganz leicht und nur ein einziges Mal mit einem Stückchen dieses Körpers über einen Goldstreifen weg, so verhält sich der letztere gegen gewöhnliches Gold wie Zink zu Gold, wie ein leicht oxidirbares Metall zu einem minder oxidirbaren; es ist mit andern Worten der mit Phosphor bestrichene Goldstreifen positiv polarisirt, welche Thatsache nach den Grundsätzen der chemischen Theorie des Voltaismus leicht sich begreifen läfst. Wie nun bei dem Bestreichen des Goldblättchens mit Phosphor eine dünne Hülle dieses Körpers am Metalle haften bleibt, so legt sich auch beim Eintauchen eines Goldstreifens in die mit Phosphordampf beladene atmosphärische Luft eine dünne Schichte dieser oxidirbaren Materie um jenen an, dadurch denselben positiv polarisirend.

Ein zweiter Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dafs Phosphordampf das fragliche electro-positive Princip sei, liegt in der Thatsache, dafs atmosphärische Luft, durch Berührung mit Phosphor electro-positiv gemacht, diesen volta'schen Karakter sofort verliert, wenn dieselbe mit einer Lösung des Goldchlorides geschüttelt wird. Bewerkstelliget man die Zerstörung der positiven Polarität

Digitized by Google

an einer etwas gröfseren Menge von Luft, so bemerkt man deutlich, dafs aus dem Chlorid metallisches Gold ausgeschieden wird. Eine bekannte Thatsache ist nun, dafs der Phosphor das Goldchlorid sehr leicht zerlegt.

Die positive Beschaffenheit der fraglichen Luft könnte theilweise auch herrühren von Phosphorwasserstoffgas; denn wenn ich mich nicht täusche, nehmen die Chemiker an, dafs bei der Berührung des Phosphores mit Wasser Spuren dieses Gases sich erzeugen. Meinen mit dem Phosphorwasserstoffgas angestellten Versuchen gemäfs besitzt nun dasselbe ein so starkes positives-Polarisationsvermögen, dafs wenige Blasen desselben mit einem Liter Luft vermengt, diese letztere schon merklich positiv machen.

Während der langsamen Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich bekanntlich die phosphatische Säure oder ein Gemisch von phosphorichter Säure und Phosphorsäure. Es ist nun möglich, dafs kleine Theilchen dieser Säure in der Atmosphäre suspendirt sind, welche sich in der Berührung mit Phosphor befindet. Aber diese Säure sowohl als auch die reine phosphorichte Säure verhalten sich ebenfalls electro-positiv; denn combinirt man die eine oder die andere dieser Säuren volta'sch mit reinem oder durch einige Tropfen Salzsäure gesäuertem Wasser, und stellt diese Kette zwischen ein empfindliches Galvanometer, so wird dessen Nadel merklich abgelenkt und zwar so, dafs die phosphatische oder phosphorichte Säure gegen das Wasser positiv erscheint. Da jedoch die atmosphärische Luft selbst nach längerm Waschen mit Wasser noch merklich stark positiv bleibt, so erhellt aus diesem Umstand, dafs deren

Digitized by Google

positive Polarität vorzugsweise von ihrem Gehalt an Phosphordampf herrührt.

Wir schreiten nun zur Beantwortung der viel wichtigeren Frage: was denn der electro-negative Körper sei, welcher bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft erzeugt wird.

Ich stehe keinen Augenblick an, den fraglichen Körper für Ozon zu erklären, d. h. für diejenige riechende Materie, welche sowohl bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode als auch bei electrischen, in der atmosphärischen Luft stattfindenden Entladungen auftritt. Die Beweise, welche ich für die Richtigkeit dieser Behauptung vorzubringen habe, bestehen zunächst in folgenden Thatsachen:

a) Der Geruch der atmosphärischen Luft, die über Phosphor gestanden und negative Polarität angenommen hat, ist so übereinstimmend mit demjenigen, welcher sich bei der Wasserelectrolyse wie bei gewöhnlichen electrischen Entladungen entwickelt, dafs die feinste Nase keinen Unterschied zwischen diesen Geruchsarten wahrnehmen kann.

b) Die unter den drei erwähnten Umständen zum Vorschein kommenden riechenden Materien besitzen in einem ausgesprochenen Grade das Vermögen, Gold- oder Platinstreifen negativ zu polarisiren.

c) Die in Folge einer solchen Polarisation erregten Ströme sind nur von kurzer Dauer.

d) Die Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, den Geruch der durch Phosphor negativ polar gewordenen Luft zu zerstören, sind es auch, die ohne irgend eine

Digitized by Google

Ausnahme das riechende Princip, bei der Wasserelectrolyse am positiven Pole entwickelt, augenblicklich wegnehmen.

e) Wie die mit Phosphor behandelte atmosphärische Luft ihre negative Polarität verliert, wenn sie mit leicht oxidirbaren Materien geschüttelt wird, so verschwindet auch das negative Polarisationsvermögen des bei der Wasserelectrolyse entbundenen Sauerstoffes, wenn derselbe mit den gleichen oxidirbaren Substanzen: Eisen, Zink u. s. w. behandelt wird.

f) Ein durch chemisches Ozon negativ polarisirter Platinstreifen wird durch Wasserstoff gerade so depolarisirt, wie ein Streifen, den man mit volta'schem oder electrischem Ozon negativ polarisirt hat. Gold, wie bereits oben bemerkt, auf die eine oder die andere Weise negativ polarisirt, erleidet im Wasserstoff keine volta'sche Veränderung.

Die angeführten Thatsachen reichen nach meinem Dafürhalten vollkommen hin, um die Einerleiheit des auf chemischem Wege erzeugten Ozones mit demjenigen darzuthun, welches bei der Wasserelectrolyse und beim Ausströmen der gemeinen Electricität aus Spitzen zum Vorschein kommt. Sollte aber der geführte Beweis noch nicht für bündig genug gehalten werden, so müssen folgende Thatsachen jeden Schatten von Zweifel über die Identität des chemischen, volta'schen und electrischen Ozones beseitigen.

Die Uebereinstimmung, welche zwischen dem electromotorischen Karakter des auf volta'schem und electrischem Wege erzeugten Ozones besteht, wie auch das Verhalten

Digitized by Google

dieser riechenden Materien zu den leichter oxidirbaren Substanzen veranlafsten mich schon vor vier Jahren, wie diefs aus obiger Abhandlung erhellt, die Vermuthung auszusprechen, dafs das Ozon eine den Salzbildern ähnliche Substanz sei. Von dieser Ansicht geleitet, unterwarf ich in der neuesten Zeit einige Pflanzenfarben der Einwirkung des chemischen, volta'schen und electrischen Ozones in der Hoffnung, dieselben hiedurch wie vermittelst Chlor oder Brom zerstören zu können, und hatte in der That auch die Freude, meine Erwartung bestätiget zu finden.

In eine Flasche, worin, auf die oben beschriebene Weise mit Hülfe des Phosphors und der atmosphärischen Luft Ozon gebildet worden war, wurden Streifen von blauem und geröthetem Lackmuspapier in der Art gebracht, dafs die eine Hälfte dieser Streifen innerhalb, die andere Hälfte aufserhalb der besagten ozonhaltigen Flasche sich befand.

Roch die Luft des Gefässes stark nach Ozon, und wurde ein Goldstreifen von derselben schnell und merklich stark negativ polarisirt, so sah man schon nach Verflufs einiger Minuten den in der Flasche steckenden Theil des Lackmuspapiers merklich gebleicht und nach einer Viertelstunde war die Farbe des Papieres gänzlich zerstört, so dafs dieses eben so weifs erschien, als hätte es sich in einer Chloratmosphäre befunden. Wie sich das von selbst versteht war bei geringerm Ozongehalt der Versuchsluft eine längere Zeit zur vollständigen Bleichung des gefärbten Papiers nöthig. Ebenso wie Lackmuspapier, wurde in Wasser gelöster Veilchensyrup, oder verdünnte aber noch merklich stark gebläute Lackmustinctur oder Indigolösung entfärbt. Mit einer Flasche ozonhaltiger Luft, die ungefähr zwölf

Digitized by Google

Liter fafst, entfärbte ich eine halbe Maas verdünnter Lackmustinctur oder Indigolösung, die auch sehr deutlich blau gefärbt war; welche Thatsache die starke Bleichkraft des Ozones darthut. Beifügen mufs ich noch die Angabe, dafs das Bleichvermögen der ozonhaltigen Luft sofort verloren geht, wenn dieselbe mit leicht oxidirbaren Materien geschüttelt wird.

Eine ganz gleiche Wirkung übte der Sauerstoff aus, der aus schwefelsäurehaltigem Wasser an dem positiven Pole einer Säule entwickelt worden war, und den so eigenthümlichen Geruch als auch das schon mehrfach erwähnte negative Polarisationsvermögen besafs. Ich will hier bemerken, dafs es nicht nöthig ist, den Sauerstoff gesondert aufzufangen, um mit dem Ozon, das derselbe enthält, die erwähnten Versuche anzustellen. Das bei der Electrolyse entstehende und nach Ozon riechende Knallgas dient in der Mehrzahl der Fälle gerade so gut, als der gesondert aufgefangene Sauerstoff, namentlich aber auch dazu, das Bleichvermögen des auf volta'schem Wege dargestellten Ozones zu erkennen. Roch ein Fläschchen mit so beschaffenem Sauerstoffgas oder Knallgas gefüllt, ziemlich stark nach Ozon, so erschien ein in dasselbe gebrachter Streifen von Lackmuspapier schon nach einer Viertelstunde vollkommen gebleicht. Zerstörte man aber diesen eigenthümlichen Geruch dadurch, dafs man in die ozonhaltigen Flaschen leicht oxidirbare Metalle, Eisenchlorür, Zinnchlorür u. s. w. brachte, so verlor die rückständige Luft ihr Bleichvermögen augenblicklich.

Nachdem ich einmal das Bleichvermögen des chemischen und volta'schen Ozones ermittelt hatte, was war natürlicher,

Digitized by Google

als dafs ich diese merkwürdige und so leicht erkennbare Eigenschaft auch aufzufinden suchte in dem riechenden Princip, das bei electrischen Entladungen in der atmosphärischen Luft zum Vorschein kommt. Wie gering auch immer die Menge dieses Körpers ist, welche je auf einmal z. B. beim sogenannten Ausströmen der Electricität aus Spitzen entsteht und wie schwach defshalb auch die Wirkung sein mufs, welche innerhalb einer merklich grossen Zeit der riechende electrische Büschel auf einen organischen Farbstoff ausübt; so kann es doch nicht fehlen, dafs die Entfärbung einer solchen Materie wahrnehmbar wird, falls der Farbstoff nur lange genug der Einwirkung des electrischen Strahlenbüschels ausgesetzt und wirklich in diesem Büschel Ozon entbunden wird.

Ein Stückchen gerötheten und feuchten Lackmuspapieres von etwa vier Zoll Länge und einer Linie Breite wurde auf ein Platinblech gelegt, das mit der Erde in leitender Verbindung stand. Dieses Papier stellte ich in einer Entfernung von etwa drei Linien einer etwas stumpfen Metallspitze gegenüber, die an den ersten Conductor einer ziemlich kräftigen gewöhnlichen Electrisirmaschine angebracht war. Wurde letztere in Bewegung gesetzt, so hörte man ein ziemlich starkes Zischen und nahm in auffallender Stärke um die Spitze herum den eigenthümlichen electrischen Geruch wahr. Es befand sich somit der gefärbte Papierstreifen in einer nach Ozon riechenden Atmosphäre. Nachdem nun die Maschine eine halbe Stunde getrieben worden war, erschienen die Stellen des Papieres, auf welche der electrische Büschel spielen konnte, schon merklich ausgebleicht und nach vier Stunden waren zwei Zolle des gleichen

Digitized by Google

Papiers vollkommen entfärbt. Versteht sich von selbst, dafs ich den fraglichen Streifen immer mäfsig feucht erhielt. Den gleichen Versuch wiederholte ich an einem zweiten Streifen gerötheten Lackmuspapieres und gelangte natürlich zu einem Resultate, dem erstern völlig gleich. Aus dieser Thatsache erhellt nun zur Genüge, dafs scheinbar der electrische Büschel, in der Wirklichkeit aber das durch electrische Entladungen entbundene riechende Princip die organischen Farbstoffe gerade so zerstört, wie es das auf chemischem und volta'schem Weg erzeugte Ozon thut, oder wie das Chlor oder Brom. Dafs ein Tropfen Wassers, deutlich blau durch Lackmustinctur oder Indigolösung gefärbt, ausgebleicht wird, wenn man denselben der Einwirkung des electrischen Büschels aussetzt, werde ich kaum ausdrücklich zu erwähnen brauchen.

Chlor entzieht bekanntlich einer Lösung des Kaliumeisencyanürs einen Theil des darin vorhandenen Kaliums und verwandelt die genannte Verbindung in das rothe Cyanid. Ganz auf dieselbe Weise verhält sich das Ozon, sei dasselbe auf electrischem, volta'schem oder chemischem Wege entbunden worden. Ein Tropfen der Cyanürlösung unter denselben Umständen der Einwirkung des electrischen Büschels ausgesetzt, unter welchen ein Streifen Lackmuspapiers gebleicht wird, zeigt schon nach zwei Minuten langem Umtreiben der Electrisirmaschine eine tiefere gelbe Farbe. Nach tausend Umdrehungen lieferte besagter Tropfen mit chemisch reinem schwefelsaurem Eisenoxidul einen merklich blauen Niederschlag, während derjenige weifs erschien, den ich mit gewöhnlicher Cyanürlösung und dem besagten Eisensalze erhielt. Die tiefer gewordene

Digitized by Google

Färbung der Cyanürlösung wie auch die Thatsache, dafs eine so veränderte Lösung mit reinen Eisenoxidulsalzen blaue Niederschläge erzeugt, liefern den Beweis, dafs Kaliumeisencyanür unter electrischem Einflusse in Cyanid sich umwandelt, oder dafs der bei electrischen Entladungen sich entwickelnde riechende Körper wie Chlor auf die Cyanverbindung einwirkt.

Wird ozonhaltiger Sauerstoff, am positiven Pole aufgefangen, mit der erwähnten Cyanürlösung behandelt, so verschwindet der Ozongeruch, wird die Lösung tiefer gelb gefärbt und liefert nun dieselbe mit Eisenoxidulsalzen blaue Niederschläge. Ganz die gleichen Erscheinungen treten ein, wenn die Cyanürlösung geschüttelt wird mit atmosphärischer Luft, die über Phosphor gestanden hatte und in welcher der Ozongeruch entwickelt worden war. Aus dieser vollkommenen Gleichheit der Wirkung, welche das electrische, volta'sche und chemische Ozon auf das Cyanürsalz hervorbringt, ergibt sich ein neuer Beweis, für die Identität der drei fraglichen riechenden Materien und für die salzbilderische Natur derselben. Wie man leicht einsieht, kann auch diese Wirkungsweise benützt werden, um die Anwesenheit schon kleiner Mengen von Ozon nachzuweisen.

Schüttelt man Jodkaliumlösung mit atmosphärischer Luft, die durch Phosphor ozonhaltig gemacht worden, so färbt sich jene Lösung sofort gelb und verschwindet der Ozongeruch augenblicklich. Ganz das Gleiche erfolgt, wenn das ozonhaltige Sauerstoffgas, am positiven Pole einer Säule entbunden, mit derselben Lösung behandelt wird. Das Ozon tritt in diesem Falle an die Stelle des Jodes

Digitized by Google

und scheidet letzteres vom Kalium ab. Läfst man auf einen Tropfen der Jodkalium-Lösung, der sich auf einem Platinblech befindet, nur kurze Zeit den electrischen Büschel spielen, so färbt jener sich braungelb, d. h., erleidet er dieselbe Veränderung, welche durch chemisches oder volta'sches Ozon in der Jodkaliumlösung bewerkstelliget wird; eine Thatsache, die einen weitern Beweis für die Einerleiheit des auf chemischem, volta'schem und electrischem Wege erzeugten riechenden Körpers abgibt. Wie man leicht einsieht, kann dieses Verhalten des Ozones gegen Jodkalium benützt werden, das Vorhandensein selbst unendlich kleiner Mengen jener Materie auf eine sehr augenfällige Weise darzuthun. Vermischt man nemlich Stärkekleister mit etwas Jodkaliumlösung und taucht man einen Papierstreifen in ein solches Gemeng ein, so hat man ein Reagens auf Ozon, das an Empfindlichkeit selbst das delicateste Galvanometer oder die feinste Nase bei weitem übertrifft; wefshalb ich auch die Anwendung dieses Prüfungsmittels allen denjenigen nicht genug empfehlen kann, welche meine Versuche über das Ozon wiederholen, oder weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellen wollen. Enthält die Luft oder irgend eine andere Gasart so wenig freien Ozones, dafs die Gegenwart desselben weder durch das Galvanometer noch auch durch den Geruch mehr angezeigt wird, so bläuet sich doch noch merklich mein Probepapier.

Das einfachste Mittel daher, um die Identität des electrischen, volta'schen und chemischen Ozones zu zeigen, ist der besagte jodkaliumhaltige Stärkekleister, welcher sofort blau oder blauschwarz wird, wenn er mit freiem

Digitized by Google

Ozon in unmittelbare Berührung kommt. Wie empfindlich das erwähnte Reagens ist, kann aus Folgendem abgenommen werden. Nimmt man z. B. bei einer Temperatur von 6° ein Stückchen Phosphor aus einer Flasche heraus und legt dasselbe in die Luft, ohne die an ihm haftende Wasserhülle abzuwischen, so kann mein Probepapier lange über dem Phosphor gehalten werden, ohne dafs sich dasselbe bläuete. Trocknet man aber den Phosphor mit Löschpapier unter Anwendung einer leichten Reibung ab, d. h., erregt man durch letztere einen solchen Wärmegrad, dafs unser Stück Phosphor im Dunkeln lebhaft leuchten würde, so wird ein über denselben gehaltenes Probepapier schon nach wenigen Sekunden gebläut erscheinen. Bringt man in eine kleine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche ein Stückchen abgetrockneten Phosphores und ist die Temperatur des Gefässes etwa 15°, so wird ein in dieses Gefäfs gehangener Streifen meines Probepapieres schon nach wenigen Minuten sich zu bläuen anfangen. In beiden erwähnten Fällen ist aber die Menge des freien Ozons noch so ausserordentlich klein, dafs die Anwesenheit desselben durch kein anderes als das bezeichnete Mittel dargethan werden könnte.

Schon Faraday hat die Beobachtung gemacht, dafs Jodkaliumkleister in den electrischen Büschel gehalten, gebläut wird; es ist aber diese Thatsache von dem ausgezeichneten britischen Naturforscher, nach meinem Dafürhalten, unrichtig gedeutet worden. Faraday leitet nemlich die Bläuung des Kleisters oder die Zersetzung des Jodkaliums von Salpetersäure her, welche nach seiner Meinung bei electrischen Entladungen in der atmos-

Digitized by Google

phärischen Luft aus deren Elementen sich bildet. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung führt er den benannten Versuch von Cavendich an, gemäfs welchem man salpetersaures Kali erhält, wenn man electrische Funken durch atmosphärische Luft schlagen läfst, die über einer Kalilösung steht. Faraday selbst erhielt Salpeter, indem er auf einen Papierstreifen, der mit Kalilösung getränkt war, längere Zeit den electrischen Büschel wirken liefs. Da ich später auf diese merkwürdige Salpeterbildung zurückkommen und bei diesem Anlafs meine Erfahrung und Ansicht darüber mittheilen werde, so will ich jetzt noch nicht den Beweis führen, dafs die Bläuung des Kleisterpapieres von Ozon und nicht von Salpetersäure herrührt. So viel sei aber doch jetzt schon über diesen Punkt bemerkt: Kaliumeisencyanür wird meines Wissens durch Salpetersäure nicht in Cyanid verwandelt, Pflanzenfarben werden durch diese Säure nicht gebleicht. Salpetersäure besitzt nicht den eigenthümlichen Geruch, der an electrischen Ausströmungsspitzen wahrgenommen wird.

Verhalten des Ozones gegen einige zusammengesetzte Gasarten und einfache Körper.

Läfst man in eine Flasche, in welcher auf die obenbeschriebene Weise durch Phosphor und atmosphärische Luft so viel Ozon gebildet worden ist, dafs mein Probepapier stark gebläut wird, Schwefelwasserstoffgas treten, so verliert augenblicklich die ozonhaltige Luft ihren eigenthümlichen Geruch, ihr negatives Polarisationsvermögen, ihre Bleichkraft wie auch die Eigenschaft, Jodkaliumkleister zu bläuen. Mischt man mit der ozonhaltigen

Digitized by Google

Luft, Schwefelwasserstoffgas im geeigneten Verhältnifs zusammen, so wird auch der Geruch der letztern Gasart zerstört.

Es wirkt somit das Ozon auf den Schwefelwasserstoff gerade so, wie es das Chlor oder das Brom thut und aus dieser Aehnlichkeit des Verhaltens dürfen wir auch wieder auf eine Aehnlichkeit der chemischen Natur des Ozones und der genannten Salzbilder schliefsen, also auch darauf, dafs das Ozon mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verbindet und den Schwefel aus dieser Verbindung abtrennt. Phosphorwasserstoff und unstreitig auch Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff verhalten sich gegen Ozon wie Schwefelwasserstoff.

Ozonhaltiger Sauerstoff, am positiven Pole einer Säule aufgefangen, mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, verliert seinen Geruch, sein negatives Polarisationsvermögen, seine Bleichkraft und die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister zu bläuen; kurz alle Eigenschaften, die das Ozon karakterisiren, werden unter diesen Umständen augenblicklich vernichtet. Setzt man mit Schwefelsäure vermischtem Wasser, das bei der Electrolyse Ozon am positiven Pole reichlich entbindet, sehr kleine Mengen von wässerigem Schwefelwasserstoff zu, so tritt unter diesen Umständen auch keine Spur von Ozon mehr an der positiven Electrode auf.

Wird in der Nähe von Spitzen, aus welchen Electricität in die Luft strömt, nur wenig Schwefelwasserstoffgas entbunden, so bleibt an denselben der Ozongeruch aus, hat der electrische Büschel das Vermögen, Goldstreifen negativ zu polarisiren, Pflanzenfarben zu bleichen, Kaliumeisencya-

Digitized by Google

nür in Cyanid zu verwandeln, mein Probepapier zu bläuen gänzlich verloren, und erst mit dem gänzlichen Verschwinden des Schwefelwasserstoffgases treten die von mir beschriebenen chemischen und volta'schen Wirkungen des electrischen Büschels, wie auch der sogenannte electrische Geruch desselben wieder ein.

Führt man in eine entweder chemisches oder volta'sches Ozon haltige Flasche schweflichte Säure ein, z. B. dadurch, dafs man ein Schwefelholz in einem solchen Gefässe abbrennen läfst, so verschwindet das Ozon sofort und hören damit natürlich auch alle seine Wirkungen auf. Wird schwefelsäurehaltigem Wasser, das reichlich bei seiner Electrolyse Ozon entwickelt, mit etwas schweflichter Säure versetzt, so bleibt die Entbindung des Ozones ganz und gar aus. Brennt man in der Nähe einer Spitze, aus welcher Electricität in die Luft strömt, etwas Schwefel ab, so entwickelt sich um diese Spitze kein Ozongeruch mehr, und hat der electrische Büschel auch seine volta'schen und chemischen Eigenschaften verloren.

Folgende Versuche sind mit den eben erwähnten vollkommen übereinstimmend. Wird ein mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen zuerst in eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas oder schweflichte Säure gehalten, und dann in eine ozonhaltige Luftart oder in den electrischen Büschel gebracht, so tritt die Bläuung des Probepapiers nicht ein. Oder umgekehrt, ist ein solches Probepapier durch Ozon gebläut worden und wird es dann in eine Atmosphäre der vorhin genannten Gase gebracht, so verschwindet die Bläuung wieder, wird der Streifen wieder entfärbt.

Digitized by Google

Alle diese Reactionen werden verständlich, sobald man annimmt, dafs das Ozon ein dem Chlor ähnlicher Körper sei; denn ganz genau die gleichen Erscheinungen werden erhalten, wenn bei den beschriebenen Versuchen das Ozon durch Chlor ersetzt wird.

Wie nun Schwefelwasserstoff oder schweflichtsaures Gas die Entwickelung des electrischen Geruches an den Ausströmungsspitzen und die Entbindung des Ozones an der positiven Electrode verhindert, ist leicht einzusehen. In dem ersten Falle verbindet sich das auf die eine oder andere Weise entbundene Ozon mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes, in dem zweiten Falle wird unter dem gedoppelten Einflusse des Ozones und der schweflichten Säure das Wasser zerlegt, dessen Wasserstoff mit dem Ozone, dessen Sauerstoff mit der schweflichten Säure sich vereiniget.

Die erwähnte Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, der schweflichten Säure und anderer Körper auf eine ozonhaltige Atmosphäre ist geeignet, uns über eine Thatsache Aufschlufs zu geben, mit welcher Jeder bekannt ist, der einige Aufmerksamkeit dem an Ausströmungsspitzen sich entwickelnden electrischen Geruch geschenkt hat. Dieser Geruch ist nämlich zu Zeiten sehr stark, zu Zeiten kaum bemerkbar, und es hängt die Stärke desselben keineswegs blos ab von der Menge der aus den Spitzen in die Luft tretenden Electricität. Nach meinen Erfahrungen ist unter sonst gleichen Umständen der Geruch an den Ausströmungsspitzen um so stärker, je reiner die Luft des Zimmers, in welchem sich die Electrisirmaschine befindet. Da die Menge des Ozones, welches an einer Ausströmungs-

Digitized by Google

spitze auftritt, ganz aufserordentlich gering ist, so begreift sich leicht, dafs auch kleine Mengen, z. B. von Schwefelwasserstoffgas, vorhanden in der Luft eines Zimmers, hinreichen, das frei werdende Ozon zu zerstören oder zu binden. Spuren dieses Gases finden sich aber immer in einer Atmosphäre, in der sich einige Zeit Menschen aufgehalten. Würde eine Electrisirmaschine an gewissen Oertlichkeiten aufgestellt, sein, in denen merkliche Quantitäten Schwefelwasserstoffgases sich vorfinden, wie z. B. in Abtritten, in der Nähe von sogenannten Schwefelquellen u. s. w., so erhielte man unter solchen Umständen an den Ausströmungsspitzen auch keine Spur freien Ozones. Eben so wenig würde dasselbe auftreten in der Nachbarschaft schwefelhaltiger Erzhaufen, welche in Röstung begriffen sind und aus welchem fortwährend schweflichte Säure in die benachbarte Luft geschickt wird.

Wer meine Versuche über die Entwickelung des Ozones am positiven Pole einer volta'schen Säule während der Wasserelectrolyse wiederholt hat, wird gefunden haben, dafs das riechende Princip nicht selten gar nicht auftritt, unter Umständen anscheinend vollkommen gleich denen, unter welchen es sich ein anderes Mal in reichlicher Menge entbindet. Diese scheinbare Launenhaftigkeit in der Entwickelung des Ozones auf volta'schem Wege wird vollkommen begreiflich durch die oben erwähnte Reaction gewisser Stoffe auf das Ozon. Vermischt man z. B. mit reinem Wasser sächsische Schwefelsäure, die schweflichte Säure enthält, so kann so lange, als letztere in gesäuertem Wasser sich vorfindet, kein Ozon an der positiven Electrode frei werden, so wenig als unter den gleichen

Digitized by Google

Umständen Chlor entbunden würde, falls das Zersetzungswasser eine electrolytische Chlorverbindung enthielte.

Das Ozon verbindet sich in diesem Falle mit dem Wasserstoff des Wassers, die schweflichte Säure mit dem Sauerstoff dieser Flüssigkeit. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff und ähnlich constituirten Verbindungen, oder Zinnoxidulsalzen, kurz von solchen Materien im Wasser, die freies Chlor verschlucken würden, müfsten ebenfalls die Entbindung des Ozones verhindern, insofern das letztere auch bei der Wasserelectrolyse nur in äufserst geringen Quantitäten sich ausscheidet.

Legt man ein Stückchen Phosphor in die Nähe einer electrischen Ausströmungsspitze bei einer Temperatur, bei welcher der Phosphor im Dunkeln entweder gar nicht oder nur schwach leuchten würde, so vermag der electrische Büschel den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen, kommen überhaupt die obenerwähnten Wirkungen der ausströmenden Electricität nicht zum Vorschein. Das gleiche negative Resultat wird enthalten, wenn man den Versuch zwar bei gewöhnlicher Temperatur anstellt, aber unter Umständen, bei welchen die langsame Verbrennung des Phosphores in der Atmosphäre gehemmt wird. Läfst man z. B. in der Nähe des Phosphores Aether verdampfen, so kann die Temperatur 15—20° sein, ohne dafs an der Ausströmungsspitze Ozon entbunden würde.

Wird in ozonhaltigen Sauerstoff, an der positiven Electrode entbunden, ein Stückchen Phosphor gebracht, so verschwindet schnell der Ozongeruch, die Bleichkraft und die sonstigen Eigenschaften des mit Ozon beladenen Sauerstoffes. Auch ist bereits erwähnt worden, dafs Ozon auf

Digitized by Google

chemischem Wege bereitet, durch Zusammenstellen mit Phosphor weggenommen werden kann.

Diese drei Thatsachen beweisen, dafs auch der Phosphor zum Ozon sich gerade so verhält, wie zum Chlor, d. h., dafs er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Ozon zu verbinden vermag.

Was den Wasserstoff betrifft, so scheint derselbe unter den gewöhnlichen Umständen wenigstens, nicht auf das Ozon irgendwie einzuwirken. Läfst man Ozon, sei dasselbe auf chemischem oder volta'schem Wege erzeugt worden, längere Zeit mit freiem Wasserstoff zusammen stehen, so behält ein solches Gemeng seinen eigenthümlichen Geruch, sein Bleichvermögen, u. s. w. Eine wohlverschlossene Flasche mit chemischem Ozon, Luft und etwa einem Zehntel Wasserstoffgas gefüllt, setzte ich einen ganzen Nachmittag dem direkten Sonnenlichte aus. Der Ozongehalt schien durchaus nicht vermindert worden zu sein; denn nach diesem Versuch roch das Luftgemeng noch eben so stark als vorher, und bläuete es mein Probepapier noch eben so rasch als es diefs vor stattgehabter Insolation gethan. In dieser Beziehung weicht daher das Ozon von dem Chlor wesentlich ab; es ist indessen doch möglich, dafs sich jener Körper langsam mit dem Wasserstoffe auf directem Wege vereiniget.

Theoretische Erörterungen über die Entstehung und Natur des Ozones.

Wie haben wir uns das Auftreten des Ozones zu erklären? Was ist das Ozon selbst, ist es einfacher Körper, ist es eine Verbindung? Wir wollen es versuchen, diese

Digitized by Google

Fragen aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen zu beantworten.

Dafs das auf electrischem und volta'schem Weg erzeugte Ozon vollkommen ident sei, demjenigen riechenden Körper, der bei der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphor entsteht, darüber werden wir wohl nicht den geringsten Zweifel mehr hegen dürfen. Aber wie verschieden sind die Umstände, unter welchen das Ozon auftritt, wie abweichend dessen drei Entstehungsweisen voneinander! Trotz dieser scheinbaren Verschiedenheit ist es aber doch leicht, in denselben eine Uebereinstimmung der Umstände, eine und eben dieselbe Bedingung erfüllt zu sehen. Da, wo Ozon zum Vorschein kommen soll, mufs immer Stickstoff zugegen sein. Diesen Stickstoff haben wir in dem Medium, in welches die Electricität aus den Spitzen eines Conductoren strömt; dieser Stickstoff findet sich in dem lufthaltigen Wasser; diesen Stickstoff haben wir wieder in der atmosphärischen Luft, welche wir auf den Phosphor wirken lassen. Wasser, das ausgekocht, also seines Stickstoffes beraubt worden, liefert bei der Electrolyse kein Ozon; in reinem Sauerstoff, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor auch noch so lange in Berührung gestanden, tritt kein Ozon auf; auch liefert Sauerstoffhaltiges und stickstofffreies Wasser diesen Körper nicht, während nach meinen Versuchen, das Wasser, welches blos Stickstoff und keinen Sauerstoff aufgelöst enthält, bei der Electrolyse Ozon entwickelt. In Bezug auf die letzte Angabe mufs ich jedoch bemerken, dafs ich nicht ganz sicher bin, ob mein Versuchswasser, aufser dem Stickstoff nicht auch noch kleine Mengen von Sauerstoff

Digitized by Google

enthielt; denn wie man leicht einsieht ist es in einem Falle, wie der vorliegende, beinahe eine Unmöglichkeit sich von der vollkommenen Reinheit der in Behandlung genommenen Substanzen, nämlich von der Reinheit des Stickstoffes und der gänzlichen Abwesenheit des Sauerstoffes vom Zersetzungswasser zu überzeugen.

Das Vorhandensein von Stickstoff ist also eine unerläfsliche Bedingung für die Entwicklung des Ozones, werde dieselbe auf volta'schem, oder elektrischem, oder chemischem Wege bewerkstelliget.

Besprechen wir zunächst die volta'sche Erzeugungsweise des Ozones. Das Auftreten dieses Körpers an der positiven Electrode unter den vorhin erwähnten Umständen, wird leicht begreiflich, wenn man animmt, dafs der im Wasser gelöste Stickstoff ein Electrolyt sei, in seiner Zusammensetzung ganz analog dem Chlorwasserstoff. Würde man eine kleine Quantität der letztern Verbindung dem Wasser beifügen, anstatt des Stickstoffes; so müfste an dem positiven Pole neben dem Sauerstoff auch etwas Chlor ausgeschieden werden; es würde also dieser Sauerstoff einen mehr oder minder starken Chlorgeruch besitzen und alle chemischen und volta'schen Reactionen einer Chloratmosphäre zeigen. Es würde ein so beschaffener Sauerstoff gerade so sich verhalten, wie ein ozonhaltiger: Ein in ihn gehaltener Goldstreifen müfste negativ polarisirt, ein Streifen Lackmuspapieres gebleicht, Jodkaliumkleister gebläut, Eisenkaliumcyanür in Cyanid verwandelt werden, u. s. w. Fügte man dem Wasser, aufser dem Chlorwasserstoff, noch etwas schwefliche Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol u. s. w. bei, so würde, wie schon

Digitized by Google

bemerkt worden, kein Chlor am positiven Pole frei werden können. Stickstoffhaltiges Wasser verhält sich demnach bei seiner Electrolyse gerade so, wie Chlorwasserstoffhaltiges; aus welcher Aehnlichkeit des Verhaltens wohl auch geschlossen werden darf, dafs Stickstoff und Chlorwasserstoff ähnlich zusammengesetzt seien.

In Folge der geringen Löslichkeit des Stickstoffes in Wasser, ist es unmöglich, bei der Electrolyse einer wässerigen Stickstofflösung merkliche Mengen Ozones zu erhalten; und in der That lehrt auch die Erfahrung, dafs lufthaltiges Wasser, durch welches einige Zeit ein starker Strom gegangen, kein Ozon mehr sich entwickelt. Damit dieser Körper wieder am positiven Pole auftrete, ist erforderlich, das an Stickstoff erschöpfte Wasser wieder mit Luft d. h. mit Stickstoff zu schütteln.

Denken wir uns, die atmosphärische Luft enthielte anstatt des Stickstoffes, Chlorwasserstoff und nehmen wir an, diese Verbindung wäre in Wasser nicht stärker löslich, als es der Stickstoff ist, so würden wir bei der Electrolyse eines Wassers, das einer so beschaffenen Atmosphäre ausgesetzt gewesen wäre, Erscheinungen wahrnehmen, ganz analog denen, welche wir bei der volta'schen Zersetzung des gewöhnlichen lufthaltigen Wassers beobachten, in dem Falle nemlich, wo das Chlor in Wasser eben so schwierig sich löste, als es das Ozon thut. Im Vorbeigehen will ich bemerken, dafs der letzgenannte Körper sich nur in äufserst geringen Mengen in Wasser löst und in dieser Beziehung wesentlich vom Chlore sich unterscheidet, das bekanntlich einen ziemlichen Grad von Löslichkeit besitzt. Wäre das Ozon eben so löslich als das

Digitized by Google

Chlor, so ist leicht einzusehen, dafs bei der Electrolyse stickstoffhaltigen Wassers der an der positiven Electrode entwickelte Sauerstoff keinen Ozongeruch besitzen würde, dafs demselben überhaupt keine der chemischen und volta'schen Eigenschaften zukäme, von welchen weiter oben die Rede gewesen. In einem solchen Falle wäre wahrscheinlich die volta'sche Ausscheidung des Ozones noch lange unbekannt geblieben. Ich habe ziemlich grofse Mengen lufthaltigen Wassers electrolysirt und das Gas untersucht, welches hiebei an der negativen Electrode entbunden wurde; es war mir aber nicht möglich darin etwas anderes als Wasserstoffgas zu entdecken. Aus dieser Thatsache dürfen wir daher den Schlufs ziehen, dafs der electropositive Bestandtheil des Stickstoffes, Wasserstoffgas sei.

Wenn nun auch angenommen werden mufs, dafs bei der Electrolyse stickstoffhaltigen Wassers gleichzeitig zwei Electrolyten zerlegt werden, dafs am positiven Pole Sauerstoff- und Ozongas, am negativen Pole Wasserstoffgas auftritt, herrührend vom Wasser und vom Stickstoff, so erscheint doch der Sauerstoff und der Wasserstoff an den Electroden in demjenigen Volumenverhältnifs, in welchem diese beiden Elemente Wasser bilden. Diese Thatsache hat durchaus nichts Auffallendes, sobald man die so äufserst schwache Löslichkeit des Stickstoffes in Wasser, d. h. die geringe Menge des Stickstoffes in Betracht zieht, welche das lufthaltige Wasser enthält. Es kann daher, das aus der Electrolyse des Stickstoffes herstammende Wasserstoff- und Ozongas das Volumen der aus dem Wasser entbundenen luftförmigen Elemente nicht merklich verändern. Nur bei der Electrolyse ungeheurer Mengen stickstoffhal-

Digitized by Google

tigen Wassers könnte sich ein anderes Volumenverhältnifs herausstellen, als dasjenige ist, welches wir bei der volta'schen Zerlegung kleiner Quantitäten erhalten.

Bevor ich weiter gehe, will ich noch der Thatsache erwähnen, dafs das gasförmige Ozon von Kalilösung verschluckt wird, wiewohl etwas langsam. Es verhält sich demnach auch in dieser Beziehung das Ozon wie das Chlor, und hieraus wird begreiflich, warum stickstoffhaltiges Wasser, in dem etwas Kali gelöst ist, bei der Electrode kein Ozon entbindet. Enthielte das Wasser neben einer electrolytischen Chlorverbindung etwas freies Kali, so würde an dem positiven Pole auch kein Chlor aus besagter Lösung frei werden können. Ueber die Einwirkung des Ozones auf wässriges Kali werden wir später noch weitere Angaben zu machen haben.

Was nun die Entbindung des Ozones betrifft, welche in der Nähe von Spitzen statt findet, aus denen gewöhnliche Luft in die atmosphärische Luft strömt, so läfst sich dieselbe nach den bereits gegebenen Erörterungen sehr leicht erklären.

Es ist eine den Chemikern wohl bekannte Thatsache, dafs eine Anzahl gasförmiger Wasserstoffverbindungen unter dem gedoppelten Einflufs der Electricität und des Sauerstoffes zerlegt wird.

Läfst man z. B. durch ein Gemeng von Sauerstoff und Chlorwasserstoff wiederholt electrische Funken schlagen, so vereiniget sich unter diesen Umständen der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffgases und wird Chlor in Freiheit gesetzt. Nehmen wir an, dafs die chemische Constitution des Stickstoffes analog sei derjenigen des Chlorwasserstoffes, d. h., dafs der Stickstoff aus Ozon

Digitized by Google

und Wasserstoff bestehe, so begreifen wir leicht, wie Ozon an den Ausströmungsspitzen entbunden werden kann. Während der in der atmosphärischen Luft stattfindenden electrischen Ausgleichung oder Entladung wird der Sauerstoff derselben bestimmt, sich mit dem Wasserstoff des Ozonwasserstoffes zu Wasser zu vereinigen und hiedurch das Ozon in Freiheit gesetzt.

Wollen wir wieder annehmen, die Atmosphäre bestünde aus Sauerstoff- und Chlorwasserstoffgas. Was würde in einem solchen Falle geschehen, wenn wir aus den Spitzen des Conductors einer gewöhnlichen Electrisirmaschine Electricität in das umgebende Luftmedium ausströmen liefsen? An den Ausströmungsspitzen träte ein eigenthümlicher Geruch auf, derjenige nach Chlor nemlich. Ein Stück Lackmuspapieres in den electrischen Büschel gehalten, würde gebleicht, ein Goldstreifen negativ polarisirt, Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt, Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zerlegt werden. Wir würden mit einem Worte in einer Sauerstoff-Chlorwasserstoffatmosphäre alle die Reactionen erhalten, die unter gleichen Umständen in der gewöhnlichen Luft stattfinden. Eben so leicht ist einzusehen, dafs die Anwesenheit von gewissen gas- und dampfförmigen Substanzen in unserer supponirten Atmosphäre, wie z. B. die Gegenwart von Schwefelwasserstoff-, Selenwasserstoff- und schwefelichtsaurem Gas das Auftreten freien Chlores an den Ausströmungsspitzen gerade so verhindern müfste, wie die gleichen Gase die Entwickelung des Ozones in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft unmöglich machen.

Die bis in das Einzelnste hinaus gehende Analogie,

Digitized by Google

welche zwischen den Erscheinungen besteht, einerseits stattfindend in einer aus Sauerstoff- und Chlorwasserstoffgas, anderseits in einer aus Sauerstoff- und Stickgas zusammengesetzten Atmosphäre erhebt für sich allein schon die Annahme: es bestehe der Stickstoff aus Ozon und Wasserstoff, zu hoher Wahrscheinlichkeit, wenn nicht zu zweifelloser Gewifsheit. In der That, alle die chemischen und volta'schen Wirkungen, welche der electrische Büschel hervorbringt, wurden von mir vorausgesehen, indem ich von der Voraussetzung ausgieng, der Stickstoff sei nichts anderes als Ozonwasserstoff.

Alle diejenigen, welche mit der gewöhnlichen Electricität viel umgegangen sind, werden wie vorhin schon gesagt worden, bei ihren Versuchen bemerkt haben, dafs die Stärke des an den Ausströmungsspitzen auftretenden Geruches bei gleich starker Ausströmung zu verschiedenen Zeiten auch auffallend verschieden ist. Die oben beschriebenen Versuche machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die erwähnte Verschiedenheit ihren Grund habe in der Anwesenheit gewisser gas- oder dampfförmigen Materien in der Luft, welche das Ozon binden. Da je auf einmal an einer electrischen Ausströmungsspitze nur äufserst wenig Ozon frei wird, so brauchen in der Atmosphäre auch nur so zu sagen homöopatische Mengen derartiger Gase vorhanden zu sein, um das Auftreten freien Ozones zu verhindern. Hieraus würde nun folgen, dafs die atmosphärische Luft um so reiner ist, je mehr Ozon sich unter sonst gleichen Umständen an einer Ausströmungsspitze entbindet. Die Art, durch die Stärke des electrischen Geruches, der sich an einer Spitze entwickelt, den Grad der Reinheit unserer Atmosphäre zu

Digitized by Google

bestimmen, ist meines Bedünkens aller Beachtung werth; denn durch dieselbe wird es möglich, die Anwesenheit gewisser, fremdartiger Substanzen in der Luft zu erkennen, welche durch kein anderes Mittel, am allerwenigsten durch unsere gewöhnlichen eudiometrischen Methoden aufgefunden werden könnten. Wie vermöchten wir durch dieselben einen Körper zu entdecken, der z. B. nur zu einem Hunderttausendstel in der Atmosphäre enthalten wäre. Wir wissen es gewifs, dafs letztere der Sammelplatz einer grofsen Anzahl der verschiedenartigsten gas- und dampfförmigen Materien ist; wir sind aber im Stande mit unsern bisher angewendeten Reagentien nur wenige Bestandtheile der Luft nachzuweisen. Ausser Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäure kennen wir in derselben wenig anderes. Bei der Wichtigkeit und Allgemeinheit der Rolle, welche die Atmosphäre in der Haushaltung der Natur spielt, und bei dem merklichen Einflufs, den oft schon kleine Mengen gewisser Materien auf den thierischen und den pflanzlichen Organismus ausüben, mufs es äufserst wünschenswerth erscheinen, eine genauere Kenntnifs von dem Inhalte der Luft zu erhalten. Um aber zu einer solchen Kenntnifs zu gelangen, ist es durchaus nöthig, dafs uns die Wissenschaft Untersuchungsmittel in die Hand gebe, unendlich feiner als diejenigen, deren wir uns jetzt bedienen und die in der That noch als sehr roh anzusehen sind.

Sind wir einmal dahin gekommen, z. B. selbst Milliontel gewisser Stoffe in der Luft mit Sicherheit nachzuweisen, so bin ich überzeugt, dafs ein solcher Grad analytischer Schärfe auf viele Erscheinungen des organischen

Digitized by Google

Lebens und namentlich auch auf pathologische Phänomene ein helles Licht werfen wird; dafs wir über viele Dinge, die jetzt noch in das dickste Dunkel gehüllt sind, ganz unerwartete Aufschlüsse erhalten werden.

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, mufs ich noch einige auf ihn bezügliche Bemerkungen machen, die eigentlich schon früher am Platze gewesen sein würden.

Dafs die Bildung des riechenden Princips, welches an den electrischen Ausströmungsspitzen sich entwickelt, durchaus unabhängig ist von der chemischen Natur dieser Spitzen, erhellt schon aus der Gleichheit des Geruches, der an denselben wahrgenommen wird. Ich habe mich aber durch Versuche hinreichend überzeugt, dafs der electrische Büschel, ströme er aus Gold, Platin, Kupfer, Blei, Kohle, Holz, oder aus irgend einer andern leitenden Materie, immer die gleichen chemischen und volta'schen Wirkungen hervorbringt, also immer mein Probepapier bläut, Pflanzenfarben zerstört, Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt, Gold- oder Platinstreifen negativ polarisirt u. s. w. Aus dieser Thatsache läfst sich mit Sicherheit abnehmen, dafs die Materie der Spitzen nichts zur Erzeugung des Ozones beiträgt und dieser merkwürdige Körper aus der atmosphärischen Luft herstammt.

Es verdient auch hier wiederholt bemerkt zu werden, dafs Ozon an den Ausströmungsspitzen auftritt, sei die in die Atmosphäre tretende Electricität negativer oder positiver Natur.

Gehen wir nun zur Besprechung der Bildung des Ozones auf chemischem Wege über, welche für uns wohl das gröfsere Interesse haben mufs.

Digitized by Google

Wie oben schon bemerkt worden ist, entsteht kein Ozon, wenn reiner Sauerstoff mit Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gesetzt wird; wir wissen überdiefs, dafs unter den erwähnten Umständen der Phosphor sich nicht oxidirt, im Dunkeln nicht leuchtet. Dieser Körper erleidet, wenn in reines Stickgas gebracht, ebenfalls keine Veränderung; es scheint zwischen beiden Körpern keine Wechselwirkung statt zu finden und somit auch der Stickstoff unverändert zu bleiben, obgleich über diesen Gegenstand noch weitere und genauere Versuche anzustellen sind.

Eine uralte Thatsache und eine von jedem Chemiker beobachtete Erscheinung ist es aber, dafs in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, also in atmosphärischer Luft, der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur stark leuchtet und ziemlich rasch sich oxidirt, dabei ein Gemisch von phosphorichter - und Phosphorsäure bildend. Unter den gleichen Umständen tritt nun aber auch unser Ozon auf und es ist nach meinen Beobachtungen und Versuchen die Erzeugung dieses Körpers so innig mit dem Leuchten und der Umwandelung des Phosphors in phosphatische Säure verknüpft, dafs alle Umstände, welche die beiden letztern Erscheinungen verhindern, auch die Bildung des Ozones hemmen. Aus der ausnahmslosen Gleichzeitigkeit dieser Phänomene müssen wir auch schliessen, dafs sie in einem Verhältnisse von Ursache und Wirkung zu einander stehen, die eine Erscheinung die andere bedingt.

Wenn wir uns nun für überzeugt halten dürfen, dafs das bei der Electrolyse stickstoff - oder lufthaltigen Was-

Digitized by Google

sers auftretende, riechende Princip einerlei ist mit derjenigen Materie, die an electrischen Ausströmungsspitzen zum Vorschein kommt, und wenn ferner an der Identität dieser beiden Stoffe mit der Substanz, welche sich bei der Einwirkung des Phosphors auf atmosphärische Luft entwickelt, nicht im Mindesten mehr zu zweifeln ist; so kann auch nicht entfernt daran gedacht werden, dafs unser chemisches Ozon eine Phosphorverbindung irgend einer Art sei. Denn woher sollte Phosphor in die atmosphärische Luft, woher sollte Phosphor in chemisch reines Wasser kommen? Phosphor ist also im Ozon nicht vorhanden, Phosphor trägt zur Bildung dieser riechenden Substanz nichts unmittelbar bei. Aus Gründen, die bereits angegeben worden sind, kann das Ozon auch keine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff seyn, die etwa unter Vermittelung des Phosphors zu Stande gebracht würde. Noch unwahrscheinlicher ist es, dafs der Sauerstoff eine zusammengesetzte Materie sei und dafs er bei seiner Berührung mit Phosphor zerlegt werde; denn warum sollte dann die Anwesenheit von Stickstoff nöthig sein, um eine solche Zerlegung zu bewerkstelligen.

Die indifferente chemische Natur des letzt genannten Körpers wie auch noch einige andere Eigenthümlichkeiten desselben haben schon längst der Vermuthung Raum gegeben, dafs der Stickstoff kein elementarer Körper, sondern eine zusammengesetzte Materie sei; und bekanntlich hat Berzelius die Hypothese aufgestellt, dafs der Stickstoff aus einem eigenthümlichen Radikal, Nitricum genannt, und Sauerstoff bestehe. Niemanden ist es aber gelungen, die fragliche Substanz zu zerlegen und das vermuthete

Digitized by Google

Nitricum darzustellen. Das Auftreten des Ozones während der Einwirkung des Phosphores auf atmosphärische Luft wird sofort begreiflich, wenn man annimmt, dafs der Stickstoff eine zusammengesetzte Materie sei, und aus Ozon und Wasserstoff bestehe. Auch sieht man, indem wir von einer solchen Voraussetzung ausgehen, sehr leicht ein, warum in stickstoffhaltigem Sauerstoff das Leuchten und die Umwandelung des Phosphors in phosphatische Säure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch stattfindet, während unter den gleichen Umständen reiner Sauerstoff und Phosphor chemisch indifferent gegen einander sich verhalten. Wie aus obigen Angaben erhellt, kann sich das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor verbinden, d. h. verschwindet das Ozon bei seiner Berührung mit Phosphor.

Aus dieser Thatsache darf der Schlufs gezogen werden, dafs das Ozon, wie das Chlor zum Phosphor einen ziemlich hohen Grad von chemischer Verwandtschaft besitze. Für sich allein vermag nun aber der Phosphor den Ozonwasserstoff nicht zu zerlegen; damit dieses geschehe mufs noch ein anderer Körper, der sehr geneigt ist, mit dem Wasserstoffe des Stickstoffes sich zu verbinden, dem Phosphor beigegeben werden, und einen solchen Körper haben wir im Sauerstoff. Befindet sich der Stickstoff in Berührung einerseits mit Phosphor, anderseits mit Sauerstoff, so wird derselbe, um mich bildlich auszudrücken, zwischen zwei chemische Feuer genommen und hiedurch seine Zersetzung bewerkstelligt. Der Phosphor übt eine chemische Anziehung gegen das Ozon, der Sauerstoff eine solche gegen den Wasserstoff des Stickstoffes aus und in

Digitized by Google

Folge dieser vereinten Wirkung trennen sich die Bestandtheile des Ozonwasserstoffes von einander ab. Hiebei vereiniget sich der Wasserstoff des Stickstoffes mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Wasser, während das Ozon theilweise frei wird und sich mit der über dem Phosphor stehenden Luft vermengt. Da nun aber in dem Medium, in welchem diese chemischen Vorgänge statt finden, auch Wasser vorhanden ist, so wirkt dieses letztere auf den gebildeten Ozonphosphor in der Weise ein, dafs beide miteinander Phosphorsäure und Ozonwasserstoff bilden, gerade so, wie Wasser und Chlorphosphor mit einander Phosphorsäure und Chlorwasserstoff erzeugen.

Während der eben beschriebenen Reaction verbindet sich aber auch ein Theil des Sauerstoffes der Atmosphäre direct mit einem Theile des Phosphors zu phosphorichter Säure, woher es kommt, dafs Phosphor in hinreichender Menge und in einem verschlossenen Gefäfs zusammengestellt mit atmosphärischer Luft, allen Sauerstoff in sich aufnimmt, und blos Stickstoff zurückläfst. Nach der Art und Weise, in der ich die Einwirkung des Phosphors auf die Luft betrachte, ist der Stickstoff, der unter den eben erwähnten Umständen zurückbleibt, wenigstens ein Theil desselben, nicht blos ein Rest dieser Luft; er mufs als ein Erzeugnifs der zwischen Ozonphosphor und Wasser statt gefundenen chemischen Wechselwirkung angesehen werden.

Der Thatsache, dafs sich bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in einem Gemeng von Sauerstoff- und Stickgas phosphorichte Säure und Phosphorsäure bilden, in einem beständig bleibenden Verhältnifs, ist zwar meines Wissens von den Chemikern bisher ziemlich wenig

Digitized by Google

Aufmerksamkeit geschenkt worden; sie scheint mir aber von nicht geringer theoretischer Wichtigkeit zu sein. Warum bildet sich denn nicht unter den erwähnten Umständen blos Phosphorsäure oder phosphorichte Säure, wenn beide durch direkte Oxidation des Phosphors entstehen? Und wefshalb steht die Menge der phosphorichten Säure zu derjenigen der Phosphorsäure in einem bestimmten und unveränderlichen Verhältnifs? Was sollte denn der Grund sein, wefshalb ein Theil Phosphor mit drei Mischungsgewichten Sauerstoffes, ein anderer Theil mit fünf Mischungswichten des letztgenannten Elementes sich unmittelbar und auf einmal verbände? Die beiden in der phosphatischen Säure vorhandenen Phosphorverbindungen müssen durchaus, scheint es mir, auf verschiedene Weisen sich erzeugen, die phosphorichte Säure ihre Bildung einer Ursache verdanken, wesentlich verschieden von derjenigen, durch welche die Phosphorsäure hervorgebracht wird.

Nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft müssen aber die Chemiker die Erzeugung beider genannten Säuren aus einer direkten Oxidation des Phosphors ableiten und den hiezu nöthigen Sauerstoff in der atmosphärischen Luft suchen.

Es scheint mir unmöglich zu sein, auf die vorhin gestellten Fragen irgendwie eine genügende Antwort zu geben, wenn wir von der Annahme ausgehen, dafs bei der Säuerung des Phosphors in der Luft deren Sauerstoff allein eine thätige Rolle spiele. Nehmen wir aber an, dafs der Stickstoff Ozonwasserstoff sei und dafs unter den weiter oben bezeichneten Umständen diese Verbindung zerlegt und hiebei Ozonphosphor gebildet werde, so wird die Bildung der phosphatischen Säure sofort begreiflich,

Digitized by Google

werden die vorhin erwähnten chemischen Räthsel auf eine genügende Weise gelöst. Nach meinen Beobachtungen leuchtet der Phosphor in atmosphärischer Luft um so lebhafter, je gröfser die Menge des in dieser Luft vorhandenen Ozones ist. Wird z. B. ein Stückchen Phosphor in eine Flasche gebracht, deren Luft durch vorangegangene Behandlung mit Phosphor so sehr ihres Sauerstoffes beraubt worden, dafs ein in sie gehaltener brennender Holzspahn augenblicklich erlischt, welche Luft aber reich an Ozon ist, ich sage, wird ein Stückchen Phosphor in eine derartige Flasche gebracht, so beginnt dasselbe in der Dunkelheit sofort lebhaft zu leuchten, viel stärker als in der gewöhnlichen Luft; es findet eine rasche Säuerung des Phosphors statt und verschwindet, falls das Gefäfs luftdicht verschlossen ist, der Ozongeruch, mit welchem Verschwinden auch das Leuchten des Phosphors aufhört.

Diese Thatsachen geben allen Grund zu der Vermuthung, oder berechtigen vielmehr zu der Folgerung, dafs das Leuchten des Phosphors in einem Gemenge von Sauerstoff- und Stickgas weniger von der direkten Oxidation jenes Körpers als von der Ozonisation des Phosphors herrühre. Es scheint mir ebenfalls ein beachtenswerther Umstand zu sein, dafs das Leuchten, welches der Phosphor in ozonhaltiger Luft zeigt, Aehnlichkeit hat mit demjenigen, welches an diesem Körper in einer Chloratmosphäre zum Vorschein kommt. Auch rechtfertigen sie meinem Dafürhalten nach die Annahme, dafs die Bildung der Phosphorsäure während der langsamen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Zersetzung des Ozonphosphors durch Wasser zuzuschreiben sei.

Digitized by Google

Nach diesen Erörterungen ist es wohl kaum noch nöthig zu zeigen, wie das schon längst bekannte und bisher unverstandene Phänomen des Leuchtens des Phosphors in stickstoffhaltigem Sauerstoff in der Zusammensetzung des Stickstoffes seine Erklärung findet. Bei einer Temperatur, die nur wenige Grade über Null liegt, beginnt die oben besprochene gedoppelte Einwirkung des Phosphors und des Sauerstoffes auf den Stickstoff. Ein Theil des Ozones, enthalten in letzterem, vereiniget sich mit dem Phosphor und eben in Folge dieser chemischen Action wird Licht und auch Wärme frei.

Da gleichzeitig auch ein Theil des Sauerstoffes der Atmosphäre mit dem Phosphor sich verbindet, so ist es wahrscheinlich, dafs die fragliche Lichtentwicklung theilweise von dieser directen Oxidation des letztgenannten Körpers herrührt. Es ist diese Vermuthung wohl defshalb gegründet, weil Phosphor auch in reinem Sauerstoff zu leuchten anfängt, bei einer Temperatur von 27°, wobei aber meines Wissens nur phosphorichte Säure sich bildet.

Ob die Ozonisation des Phosphors in der atmosphärischen Luft eingeleitet wird, durch dessen directe Oxidation, oder ob letztere eine Folge der ersteren ist, will ich noch nicht entscheiden. Der Umstand jedoch, dafs die directe Oxidation des Phosphors in reinem Sauerstoff erst bei einer Temperatur von 27° über Null anfängt stattzufinden, während der Sauerstoff schon bei einigen Graden über dem Eispunkte sich mit dem Phosphor vereiniget, falls Stickstoff anwesend ist, scheint zu beweisen, dafs durch letzteren Körper die in der atmosphärischen Luft

Digitized by Google

bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende directe Oxidation des Phosphors eingeleitet wird.

Eine Möglichkeit ist es auch, dafs irgend ein uns noch unbekannter Einflufs vom Phosphor ausgeübt werde, dafs er katalytisch wirke, obwohl meines Bedünkens, alle die Erscheinungen, welche der Phosphor in einem Gemeng von Sauerstoff- und Stickgas veranlafst, aus dem Spiel der gewöhnlichen chemischen Kräfte erklärt werden können; mit Ausnahme derjenigen jedoch, welche in dem Freiwerden eines Theiles des vom Stickstoff abgeschiedenen Ozones besteht. Wenn nemlich die Zersetzung des Ozonwasserstoffes bewerkstelliget wird einerseits durch die chemische Anziehung, welche der Phosphor gegen das Ozon ausübt, anderseits durch die Verwandtschaft, welche der Sauerstoff zu dem Wasserstoff des Stickstoffes besitzt; so kann man fragen, wie es denn komme, dafs nicht alles Ozon mit dem Phosphor sich vereinige, warum ein Theil dieses Körpers frei auftrete. Ich gestehe aufrichtig, dafs ich auf diese Fragen keine genügende Antwort zu geben weifs und vermuthe defshalb auch, dafs bei der Ozonbildung auf chemischem Wege Thätigkeiten ins Spiel kommen, von denen wir dermalen noch keine klare Vorstellung haben.

Es ist in neuerer Zeit die Ansicht ausgesprochen worden, dafs in manchen wenn auch nicht in vielen Fällen die chemische Thätigkeit, welche zwischen gewissen Materien statt findet, übergetragen oder fortgepflanzt werden könne auf andere Stoffe, welche mit den ursprünglich chemischthätigen Körpern in unmittelbarer Berührung stehen. Sollte etwa bei der zwischen atmosphärischer Luft und Phosphor

Digitized by Google

statt findenden Wechselwirkung etwas Aehnliches im Spiele sein? Bestimmt vielleicht die directe Oxidation des Phosphors einen Theil des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft auf den Wasserstoff des Stickstoffes einzuwirken und die Zersetzung des letzteren zu bewerkstelligen, und rührt wohl von dieser Action das freie Ozon her, welches bei der zwischen Phosphor und der atmosphärischen Luft stattfindenden Berührung zum Vorschein kommt? Ich wage nicht über diese Fragen irgendwie mich auszusprechen.

Es ist weiter oben der Thatsache erwähnt worden, dafs neben dem electro-negativen Ozon auch noch ein electro-positiver Körper auftrete, bei der Einwirkung der Atmosphäre auf Phosphor. Wir suchten zu beweisen, dafs dieser positive Körper Phosphordampf sei. Wie können nun zwei Stoffe von so entgegengesetzten Eigenschaften neben einander bestehen, ohne sich chemisch zu vereinigen? Diese Frage mufs um so eher aufgeworfen werden, als aus den oben angeführten Thatsachen erhellt, dafs Phosphor so leicht auf directem Wege und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon sich verbindet. Ist etwa dampfförmiger Phosphor weniger geneigt sich zu ozonisiren, als es fester ist? Als auffallend verdient hier der Umstand hervorgehoben zu werden, dafs Phosphordampf nicht allein in reinem Sauerstoffgas, sondern auch in atmosphärischer Luft längere Zeit existiren kann, ohne sich zu oxidiren, während es scheint, als ob der Sauerstoff sich vorzugsweise mit festem Phosphor vereinige. Sollte etwa der Phosphor in Dampfform zu demjenigen von fester Beschaffenheit in einem gewissen allotropischen Verhältnisse stehen, oder mit andern Worten, sollte die Gasförmigkeit

Digitized by Google

des Phosphors auf dessen Affinitätsverhältnisse einen wesentlich modifizirenden Einflufs ausüben? Sollte also wie der Sauerstoff auch das Ozon weniger leicht mit dampfförmigem Phosphor sich verbinden, als mit dem festen? Man sieht leicht ein, dafs diese Fragen nicht genügend beantwortet werden können, bevor weitere und genauere Untersuchungen über den in Rede stehenden Gegenstand, d. h. über das chemische Verhalten des Ozons zum Phosphor angestellt sind.

Es dürfte nun hier auch der geeignete Ort sein, die Thatsachen zu besprechen, welche sich auf den Einflufs beziehen, den gewisse gas- oder dampfförmige Materien auf das Verhalten des Phosphors in der atmosphärischen Luft ausüben.

Verhältnifsmäfsig geringe Mengen von Aetherdampf, Weingeistdampf und ölbildendem Gas, vermengt mit atmosphärischer Luft, sind hinreichend, um das Auftreten des Ozons gänzlich zu verhindern. Die schönen Untersuchungen von Graham haben nun gezeigt, dafs die genannten Materien es auch sind, durch welche das Leuchten des Phosphors oder dessen langsame Verbrennung in der atmosphärischen Luft unterdrückt wird. Hieraus erhellt ebenfalls wieder der innige Zusammenhang, in welchem die Ozonbildung und die Säuerung oder das Leuchten des Phosphors miteinander stehen. Die gleiche Ursache, welche die eine Erscheinung verhindert, unterdrückt auch die andere.

Auf welche Weise verhindert nun aber die Anwesenheit des dampfförmigen Aethers, Weingeistes und des ölbildenden Gases das Platzgreifen der fraglichen Phänomene?

Digitized by Google

Auf diese Frage läfst sich nur mit Vermuthungen antworten. Die drei genannten Körper sind alle wasserstoffhaltig und zwar ist dieser Wasserstoff nicht so innig gebunden, als es das gleiche im Stickstoff enthaltene Element ist; wie diefs aus dem bekannten Verhalten des Sauerstoffes zum Aether, Weingeist und ölbildenden Gase erhellt. Haben wir nun eine Atmosphäre z. B. aus Aetherdampf, Stickstoff- und Sauerstoffgas zusammengesetzt und bringen wir mit derselben Phosphor in Berührung, so ist leicht einzusehen, dafs unter diesen Umständen der Stickstoff in chemischer Hinsicht weniger kräftig angegriffen wird, als diefs bei Abwesenheit des Aethers der Fall ist.

Der vorhandene Sauerstoff nemlich, wird so zu sagen durch den Wasserstoff des Aethers beschäftiget und ersteres Element defshalb verhindert, sein ganzes chemisches Anziehungsvermögen auf den Wasserstoff des Stickstoffes zu richten. Auch ist es leicht denkbar, dafs aus dem gleichen Grunde die directe Oxidation des Phosphors unmöglich gemacht wird. Spielt aber die letztere bei der Ozonausscheidung selbst eine wichtige Rolle, und vermag der Phosphor für sich allein die Zersetzung des Ozonwasserstoffes nicht zu bewerkstelligen, so läfst sich begreifen, wie die Anwesenheit wasserstoffhaltiger Gase oder Dämpfe in der atmosphärischen Luft in letzterer das Leuchten des Phosphors, dessen Ozonisation und Säuerung, wie auch das Auftreten freien Ozons zu verhindern vermag. Eine derartige Erklärungsweise, wie unvollkommen sie auch noch an und für sich selbst sein mag, erscheint mir jedenfalls genügender, als die vage Annahme, welche den fraglichen Einflufs des Aethers u. s. w., aus einer Contacts-

Digitized by Google

wirkung, aus seiner Action de présence und so weiter, ableitet. Dafs ein Gemeng von Sauerstoff - und Stickgas, dem etwas schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffgas beigefügt wird, mit Phosphor kein Ozon entbindet, ist eine Thatsache, die wir leicht erklären können. Was zunächst den hemmenden Einflufs der schweflichten Säure betrifft, so haben wir oben gesehen, dafs freies Ozon, enthalten in feuchter atmosphärischer Luft sofort zerstört wird, wenn man in dieselbe die erwähnte Säure einführt. Wenn nun aber das schweflichtsaure Gas das freie Ozon bestimmt, unter den erwähnten Umständen wieder eine chemische Verbindung einzugehen, wie sollte es möglich sein, dafs gebundenes Ozon frei würde in atmosphärischer Luft, die schweflichtsaures Gas enthält? Die gleiche Bemerkung findet auch ihre Anwendung auf den hemmenden Einflufs, den die Anwesenheit von Schwefelwasserstoffgas in atmosphärischer Luft auf die Ozonerzeugung ausübt.

Nun fragt sich's aber, läfst die schweflichte Säure nur defshalb das Ozon nicht zum Vorscheine kommen, weil letzteres im Augenblicke seiner Abscheidung von Wasserstoff im Vereine mit jener Säure das vorhandene Wasser zersetzt und unter diesen Umständen Schwefelsäure sich bildet und Ozonwasserstoff? Liegt hierin allein der Grund des Mangels an freiem Ozon, so mufs die phosphatische Säure auch Schwefelsäure enthalten, was ich noch nicht untersucht habe. Ich bin indessen geneigt zu glauben, dafs in der mit schweflichter Säure versetzten atmosphärischen Luft kein Ozonwasserstoff weder zerlegt noch gebildet wird und zwar aus dem einfachen Grunde, weil der

Digitized by Google

Phosphor in einer so beschaffenen Luft gar nicht leuchtet und defshalb auch keine Ozonisation statt findet. Wahrscheinlicher Weise verhindert die schweflichte Säure die Entbindung des Ozons durch die chemische Anziehung, welche sie gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ausübt. In Folge hievon wird die Wirkung des letztern auf den Wasserstoff des Ozonwasserstoffes sowohl, als auf den Phosphor geschwächt und eben dadurch auch die Zerlegung des Stickstoffes zur Unmöglichkeit gemacht. Ganz in gleicher Weise dürfte auch das Schwefelwasserstoffgas die Entbindung des Ozones verhindern. Vergleichen wir die gasförmige Substanzen, welche erfahrungsgemäfs das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft eben so verhindern, wie das Auftreten freien Ozons, so finden wir, dafs es lauter Materien sind begierig, unter gegebenen Umständen Sauerstoff aufzunehmen, wie verschiedenartig sie auch in ihrer anderweitigen chemischen Beschaffenheit sein mögen. Hieraus scheint zu folgen, dafs sie einzig und allein durch die Eigenschaft ihrer Oxidirbarkeit den fraglichen Einflufs ausüben, d. h., dafs sie das chemische Ziehvermögen des Sauerstoffes gegen den Phosphor sowohl als auch gegen den Wasserstoff des Ozonwasserstoffes wesentlich schwächen.

Dafs freier Wasserstoff keinen hemmenden Einflufs ausübt, mag darin seinen Grund haben, dafs derselbe erfahrungsgemäfs weniger geneigt ist, mit Sauerstoff sich zu vereinigen, als der Wasserstoff, welcher sich in gewissen Verbindungszuständen befindet. (Siehe meine Beiträge zur physikalischen Chemie.)

Bisher hat man freilich diesen virtuellen, chemischen

Digitized by Google

Thätigkeiten wenig Aufmerksamkeit und Studium zugewendet, obgleich dieselben eine nicht unbedeutende Rolle auf dem Gebiete der Chemie spielen und mit ihnen diejenigen Erscheinungen ziemlich innig zusammenhängen dürften, welche man Contactswirkungen oder katalytische Effecte genannt hat. Es ist diefs ein Feld der Forschung, das, wenn einmal betreten und bearbeitet, nicht fehlen kann, reiche Ausbeute der Wissenschaft zu liefern und Resultate zu gewähren, von der gröfsten theoretischen Bedeutung.

Bemerkungen über eine eigenthümliche Art, Ozon auf chemischem Wege zu entbinden.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dafs das Auftreten des Ozons an den electrischen Ausströmungsspitzen, am positiven Pole einer volta'schen Säule und bei der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphor sich genügend aus der Annahme erklären läfst, dafs der Stickstoff zusammengesetzt sei und aus Ozon und Wasserstoff bestehe. Ist nun aber der Stickstoff wirklich in der bezeichneten Weise constituirt und verhält sich erfahrungsgemäfs der Ozonwasserstoff in vielen Beziehungen so wie der Chlorwasserstoff, so darf man auch vermuthen, dafs Ozonwasserstoff zerlegt werde, unter Umständen, bei welchen der Chlorwasserstoff eine Zersetzung erleidet.

Bringt man letzteren mit Mangansuperoxid und wässeriger Schwefelsäure zusammen, unter Anwendung von Wärme, so wird bekanntlich alles in ihm gebundene Chlor in Freiheit gesetzt; es wird überhaupt aus dem Chlorwasserstoff das Chlor abgetrennt, wenn man auf diese Ver-

Digitized by Google

bindung nascirenden Sauerstoff einwirken läfst. Sollte es sich mit dem Ozonwasserstoff nicht gerade so verhalten? Folgende Thatsachen denke ich, werden diese Fragen berühren. Bringt man vollkommen chlorfreies Mangan- oder Bleisuperoxid in einen Kolben mit langem Halse, gießt man auf diese Substanzen ein Gemisch aus chemisch reinem Wasser und chemisch reiner Schwefelsäure und erhitzt das Ganze bis zum Sieden; so wird ein Papierstreifen, getränkt mit jodkaliumhaltigem Kleister, den man über den aus der Phiole sich entwickelnden Dampf hält, deutlich gebläut. Diese Reaction hört aber, nachdem das Sieden unseres Gemenges einige Minuten lang gedauert hat, gänzlich auf. Läfst man aber das Ganze wieder abkühlen und gestattet man der atmosphärischen Luft freien Zutritt in den Glaskolben, schüttelt man überdiefs nach stattgefundener Abkühlung den Inhalt desselben mit der hinzugetretenen Luft, so wird bei wiederholter Erhitzung bis zum Sieden mein Probepapier abermals gebläut werden durch den aus dem Kolben sich entwickelnden Dampf. Den eben beschriebenen Versuch habe ich mit dem gleichen Gemeng von Schwefelsäure, Wasser und Hyperoxid wenigstens zwölf Male wiederholt und immer übereinstimmende Resultate erhalten.

Hat man unser Gemeng so lange sieden lassen, bis der aus ihm aufsteigende Dampf mein Probepapier nicht mehr zu bläuen vermag, und bläst man nun durch eine in den Kolben gestellte Glasröhre Luft in das heifse Gemisch ein; so erhält der herausgetriebene Dampf das Vermögen wieder, jodkaliumhaltigen Kleister zu bläuen oder Lackmuspapier nach und nach zu bleichen.

Digitized by Google

Diese Reactionen beweisen, dafs sich unter den angeführten Umständen ein Körper entbindet, der das Jodkalium zerlegt und Pflanzenfarben zerstört. Was ist nun aber dieser Stoff? Chlor oder Brom kann es unmöglich sein, denn dieser Körper ist weder in dem Bleihyperoxid noch in reinem Braunstein, noch in der Schwefelsäure, noch im chemisch reinen Wasser enthalten. Aufser diesen Materien ist aber bei unserem Versuche nichts Anderes vorhanden, als die atmosphärische Luft und diese enthält auch keine Chlorverbindung. Halten wir nun die Umstände, unter welchen electrisches, volta'sches und chemisches Ozon zur Entwicklung kommt, zusammen mit denjenigen, unter welchen wir im letztbeschriebenen Versuche einen Salzbilder erhalten, so können wir kaum umhin, in diesem das Ozon zu sehen und denselben aus dem Stickstoffe der atmosphärischen Luft abzuleiten.

Das mit Schwefelsäure versetzte Wasser enthält Luft, also auch Stickstoff aufgelöst; auch hängen von letzterem noch Spuren an dem Braunsteine oder Bleihyperoxid.

Wird nun unser Gemeng bis zu dem Grade erhitzt, dafs die Schwefelsäure anfängt, Sauerstoff aus den Hyperoxiden abzuscheiden, so wird derselbe auf den noch vorhandenen Ozonwasserstoff gerade so einwirken, wie er es in Bezug auf Chlorwasserstoff thun würde. Es vereiniget sich der nascirende Sauerstoff mit dem Wasserstoffe des Stickstoffes und wird hiedurch das Ozon in Freiheit gesetzt. Dafs sich nun blos Spuren von letzterem entwickeln, erklärt sich sehr leicht aus der äufserst geringen Menge von Stickstoff anwesend in dem erhitzten Gemeng. Hätten wir

Digitized by Google

in meinem Probepapier nicht ein so äufserst empfindliches Reagens auf Ozon, so wären wir wohl kaum im Stande, das Auftreten dieses Körpers unter den angeführten Umständen darzuthun. Denn der Geruch, den derselbe besitzt, ist bei dem fraglichen Versuche etwas maskirt, obgleich eine feine Nase etwas Eigenthümliches wahrnimmt, in dem Dampfe nemlich, der sich aus unserem siedenden Gemeng entwickelt.

Nehmen wir wieder an, die atmosphärische Luft enthielte anstatt des Ozonwasserstoffes, Chlorwasserstoff und setzen wir voraus, die Löslichkeit des letzteren in Wasser wäre nicht gröfser, als diejenige des Stickstoffes, so ist klar, dafs wir in einem solchen Falle bei unserem Versuche auch nur Spuren freien Chlores erhalten würden, dafs bei der Behandlung einer derartigen Atmosphäre mit Wasser, Schwefelsäure und Braunstein Resultate sich ergäben, ganz übereinstimmend mit denen, welche wir unter den letzterwähnten Umständen mit atmosphärischer Luft erzielen.

Würde umgekehrt der Ozonwasserstoff eben so reichlich in Wasser sich lösen, als diefs der Chlorwasserstoff thut, so müfsten wir bei der Behandlung einer concentrirten Stickstofflösung mit Braunstein und Schwefelsäure das Ozon eben so reichlich ausscheiden, als das Chlor, wenn wir eine starke Chlorwasserstofflösung in ähnlicher Weise behandelten.

Sind nun die Schlüsse, die wir aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen ziehen, gegründet, so sieht man, dafs die Zersetzung des Stickstoffes oder die Entbindung des Ozons aus Ozonwasserstoff eine so leicht ausführbare Sache

Digitized by Google

ist, dafs man sich nur wundern mufs, wie dieselbe nicht schon in viel früherer Zeit bemerkt wurde. Allerdings haben mehrere Chemiker, Vogel, Kane und andere beobachtet, dafs bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Braunstein spurenweise ein Salzbilder sich entwickelt; man nahm aber denselben für Chlor und verfolgte die Sache nicht weiter. Vogel machte die Beobachtung, dafs mit sächsischer Schwefelsäure und reinem Braunstein kein Chlor erhalten werde, wohl aber mit englischer und schlofs hieraus mit Kane, dafs das englische Vitriolöl Salzsäure enthalte. Die Thatsache, dafs letzteres kein sogenanntes Chlor liefert, dürfte indessen von einer ganz andern Ursache herrühren. Bekanntlich enthält das sächsische Vitriolöl schweflichte Säure, während die englische Schwefelsäure frei davon ist. Die Anwesenheit der schweflichten Säure verhindert aber, wie wir diefs weiter oben gesehen haben, die Entbindung des Ozons, und da sich von letzterem unter den in Rede stehenden Umständen nur Spuren entwickeln können, so begreift sich leicht, dafs geringe Mengen von schweflichter Säure, vorhanden in dem sächsischen Vitriol hinreichen, damit dieses bei seiner Einwirkung auf Braunstein, oder Bleihyperoxid kein Ozon freimacht.

Dafs die gegebene Erklärung die richtige sei und die Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Schwefelsäurearten von der Anwesenheit der schweflichten Säure im rauchenden Vitriolöl herrührt, erhellt aus dem Umstand, dafs aufgekochte sächsische Schwefelsäure gerade so sich verhält, wie die englische. Durch das Aufkochen kann aber keine Salzsäure in das fragliche Vitriolöl kommen,

Digitized by Google

wird nur die trockene Schwefelsäure nebst der schwe-flichten Säure vertrieben.

Dafs das bei der Einwirkung der chemisch reinen Schwefelsäure auf das Bleihyperoxid oder auf den Braunstein sich ausscheidende, das Jodkalium zerlegende und die Pflanzenfarben zerstörende Princip nicht Chlor sein könne, dürfen wir schon aus der chlorfreien Beschaffenheit der erwähnten Substanzen schliefsen. Zu einer gleichen Folgerung führt indessen auch folgende Thatsache: Ein Papierstreifen, getränkt mit einer Auflösung von Bromkalium, wird wenn in eine chlorhaltige Atmosphäre gehalten, deutlich gelb gefärbt; nicht aber in ozonhaltiger Luft.

Ein in der erwähnten Weise bereitetes Papier wurde in den Dampf gehalten, der sich aus einem siedenden Gemisch von Braunstein und wässeriger Schwefelsäure entwickelte. Wie lange auch das besagte Probepapier dem Einflusse des fraglichen Dampfes ausgesetzt blieb, so konnte ich doch nie irgend eine Veränderung der Farbe an meinem Reagens wahrnehmen; das Probepapier erhielt sich unverändert, während, wie schon bemerkt, Jodkaliumkleister unter den gleichen Umständen tief blau sich färbte.

Wenn ich mich nicht täusche, so ist von irgend einem Chemiker die Beobachtung gemacht worden, dafs bei erhöhter Temperatur fein zertheiltes Platin auf eine aus Sauerstoff- und Chlorwasserstoffgas zusammengesetzte Atmosphäre in der Weise einwirkt, dafs Sauerstoff mit dem Wasserstoff des salzsauern Gases sich verbindet und Chlor in Freiheit gesetzt wird.

Besteht nun der Stickstoff wirklich aus Ozon und Wasserstoff, und ist diese Verbindung in manchen Beziehungen

Digitized by Google

dem Chlorwasserstoff analog, so darf man vermuthen, dafs ein Gemeng von Sauerstoff- und Stickstoffgas über erhitzten Platinmohr getrieben, sich ähnlich verhalte, wie eine Sauerstoff-Chlorwasserstoff-Atmosphäre, dafs mit andern Worten unter diesen Umständen Ozon entbunden und Wasser gebildet werde; falls nämlich ersteres nicht mit Platin chemisch sich vereinigt.

Aus Mangel an Zeit und an Platinmohr habe ich diesen Versuch noch nicht anzustellen vermocht; sobald mir aber die nöthige Muse zu Theil wird, werde ich nicht säumen, denselben auszuführen. Gelänge es, auf dem bezeichneten Wege Ozon zu erhalten, so würde diefs die zierlichste Darstellungsweise des merkwürdigen Körpers, wenn vielleicht eben auch nicht die am meisten practische sein.

In mehr als einem Falle wirkt fein zertheiltes Platin gerade so wie Electricität, und das bekannteste und augenfälligste Beispiel dieser Art haben wir in der durch Platin eingeleiteten Oxidation des Wasserstoffes.

Ohne Zweifel werden in Folge weiterer Untersuchungen des Ozones neue Wege gefunden, diesen Körper darzustellen, und es dürften zu diesem Behufe namentlich auch gewisse Stickstoffverbindungen in Anwendung kommen.

Bekanntlich setzen sich die Metalloxide in Chlormetalle um, wenn dieselben mit Chlorwasserstoff behandelt werden. Wäre nun der Stickstoff Ozonwasserstoff, und verhielte er sich zu den Metalloxiden ähnlich dem Chlorwasserstoff, so könnte es gar wohl geschehen, dafs Kali in Ozonkalium umgewandelt würde, wenn man jenes Oxid in geschmolzenen Zustand versetzte und über oder noch besser durch dasselbe längere Zeit reinen Stickstoff strömen liefse.

Digitized by Google

Sauerstoff müfste bei einem solchen Versuche vielleicht ausgeschlossen werden, da dessen Anwesenheit aus leicht einsehbaren Gründen die vermuthete Einwirkung des Stickstoffes auf das Kaliumoxid verhindern könnte. Aber auch die Reaction der atmosphärischen Luft auf geschmolzenes Kali verdient nun, nachdem die Existenz des Ozons und dessen Beziehung zum Stickstoff bekannt worden, näher untersucht zu werden; denn möglicher Weise findet hiebei die Bildung chemischer Verbindungen statt, deren Entstehung wir nach dem jetzigen Stande unseres chemischen Wissens nicht vermuthen dürfen.

Versuchte Darstellung des Ozones.

Wie ich diefs schon weiter oben bemerkt habe, kann nicht davon die Rede sein, den electrischen oder volta'schen Weg einzuschlagen zum Behufe der Darstellung und Isolirung des Ozones; denn die hiebei auftretenden Mengen dieses Körpers sind zu klein, als dafs sie einer chemischen Behandlung unterworfen werden könnten. Um merkliche Quantitäten des Salzbilders im reinen Zustande zu erhalten, ist durchaus erforderlich, denselben durch chemische Mittel aus seiner Verbindung mit Wasserstoff abzutrennen. Wie wir nun gesehen haben, läfst sich diese Abtrennung auf verschiedenen Wegen bewerkstelligen, entweder dadurch, dafs man Stickstoff mit nascirendem Sauertoff in Berührung bringt, oder dafs man Phosphor auf ein Gemeng von Stickstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst. Was die erstere Methode betrifft, so liefert dieselbe, der weiter oben angeführten Gründe halber, so wenig freies Ozon, dafs sie für unsern Zweck eben so wenig taugt, als der electrische und volta'sche Abtrennungs-

Digitized by Google

weg. Wir müssen uns defshalb der zweiten chemischen Methode bedienen, um die fragliche Aufgabe zu lösen, d. h. wir müssen unsern Körper aus dem Stickstoffe mit Hülfe des Phosphors entbinden, das dann frei gewordene Ozon wieder binden, und hierauf dasselbe aus der erhaltenen Ozonverbindung durch geeignete Mittel abscheiden.

Aus den oben erwähnten Thatsachen erhellt, dafs es viele Substanzen gibt, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch das Ozon verschlucken; wie z. B. die leicht oxidirbaren Metalle, Eisenvitriol-, Zinn- und Eisenchlorürlösung. Selbst das Quecksilber, obwohl etwas langsam, vermag sich auf directem Wege mit unserm Salzbilder zu vereinigen; ebenso nimmt auch die wässerige Lösung des Kali das Ozon in sich auf.

Ich habe nun mehrere der erwähnten Ozon verschluckenden Materien in Anwendung gebracht, in der Absicht, eine Verbindung zu erhalten, aus welcher der neue Salzbilder leicht abgeschieden werden könnte; allein ich stiefs hiebei auf Schwierigkeiten, welche schwer zu beseitigen waren, und die mich bestimmten, das Jodkalium vorzugsweise als Abscheidungsmittel zu versuchen, von welchem ich oben gezeigt habe, dafs es durch Ozon eben so leicht als durch Chlor unter Ausscheidung von Jod zerlegt wird.

Zehn Ballone, jeder etwa dreifsig Liter fassend, wurden auf eine schwach geneigte Ebene gestellt, so, dafs das Bischen Wasser, welches sich vom Auswaschen her noch in demselben befand, in dem tiefer gelegenen Theil des Bodens der Flaschen sich sammeln konnte. In jeden der Ballone brachte ich ein zolllanges Stückchen gewöhnlichen Phosphors, das vorher mit Löschpapier unter

Digitized by Google

Anwendung einer leichten Reibung abgetrocknet worden war, und trug Sorge, dafs dieser Phosphor auf den höchsten Punct des Bodens der Ballone, d. h. so zu liegen kam, dafs er nicht vom Wasser berührt werden konnte. Die Mündungen der Flaschen wurden zwar mit Kork verstopft, jedoch nicht so, dafs hiedurch die Luft der Ballone von der äufsern Atmosphäre gänzlich abgeschlossen gewesen wäre. Um nun das Ozon unter den angeführten Umständen zu entbinden, ist es durchaus erforderlich, dafs die Temperatur des Zimmers oder des Laboratoriums, in welchem die Ballone aufgestellt sind, nicht zu niedrig sei; denn in einem solchen Falle würde kein Ozon frei, und enthielte die auch noch so lange über Phosphor gestandene Luft nur Phosphordampf oder nur Spuren freien Ozones. Nach den bisher nun von mir gemachten Erfahrungen ist ein Wärmegrad von 12—14 °, die für die Ozonentwickelung geeignetste Temperatur, und bei einer solchen bewerkstelligte ich auch in der Regel die Ausscheidung dieses Körpers aus der Atmosphäre. Bei einem etwas höhern Wärmegrad findet dieselbe zwar rascher statt, allein es tritt dann der unangenehme Umstand ein, dafs das Ozon die rasche Verbrennung des Phosphors einleitet und hiedurch die Arbeit verdorben wird. Ereignet sich ein solcher Fall ein, und ist die Flasche zu dicht verstopft, so erfolgen gefährliche Explosionen, wie mir diefs mehrere Male vorgekommen ist. Ich rathe daher denen, welche das Ozon mit Hülfe des Phosphors darstellen wollen, bei einer Temperatur von höchstens 15 ° zu arbeiten und Sorge zu tragen, dafs die Flaschen, in welchen diese Operation vorgenommen wird, nie luftdicht verschlossen seien. Indem ich diese Vorsichtsmafsregel vernachläfsigte,

Digitized by Google

setzte ich mich der Gefahr aus, durch Glasscherben gefährlich verwundet zu werden.

Hat der Phosphor unter den erwähnten Umständen etwa vier und zwanzig Stunden mit atmosphärischer Luft zusammengestanden, so ist diese mit so viel Ozon beladen, dafs sie stechend riecht, und nun zur Abscheidung dieses Körpers geschritten werden kann.

Zunächst giefst man die auf dem Boden des Ballons gesammelte phosphatische Säure aus, spült dann die Flasche mit destillirtem Wasser so lange aus, bis Lackmuspapier von dem Reinigungswasser nicht mehr geröthet wird, d. h. bis keine Spur von phosphatischer Säure mehr im Ballone sich befindet. In den so gereinigten Ballon giefse ich darauf eine Lösung von Jodkalium, aus einem Theile dieses Salzes und fünfzehn Theilen destillirten Wassers bestehend. Hat man mit dieser Flüssigkeit die im Ballon eingeschlossene ozonhaltige Luft nur einige Sekunden lang geschüttelt, so ist aller Geruch nach Ozon verschwunden, hat sie ihr negatives Polarisationsvermögen, ihre Bleichkraft u. s. w. verloren, ist mit einem Worte das Ozon gänzlich durch die Jodkaliumlösung verschluckt.

Wie sich diefs zum voraus und gemäfs den obengemachten Angaben erwarten läfst, scheidet sich unter diesen Umständen Jod aus, d. h. färbt sich die Jodkaliumlösung gelbbraun; diese Flüssigkeit wird nun in einen zweiten, mit destillirtem Wasser gereinigten und ozonhaltigen Ballon gegossen, mit dessen Inhalt bis zum Verschwinden des Ozons geschüttelt, hierauf in den dritten Ballon u. s. f. Je länger die beschriebene Operation fortgesetzt wird, um

Digitized by Google

so dunkler erscheint die Jodkaliumlösung, d. h. um so mehr scheidet sich Jod aus.

Sind alle Ballone in der erwähnten Weise von ihrem Ozongehalt befreit worden, so müssen sie nun zum Behufe einer neuen Ozonausscheidung gereiniget werden. Diefs bewerkstelligt man aber nicht durch Auswaschen mit blossem Wasser. In Folge der Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon wird wie schon bemerkt, Jod ausgeschieden; dieses Jod bleibt nun allerdings, namentlich während der ersten Operationen, in der Flüssigkeit aufgelöst; allein ein Theil desselben verdampft und vermengt sich mit der Luft des Ballones, und diefs in einem um so bedeutendern Grade, je reicher an freiem Jod die Jodkaliumlösung wird. Dieser Joddampf mufs aber aus den Ballonen wieder gänzlich fortgeschafft werden, indem dessen Anwesenheit auf die Entbindung des Ozones nachtheilig einwirken würde. Durch längeres Auswaschen mit Wasser liefse sich allerdings das Jod entfernen; schneller wird man aber zum Ziele geführt, wenn man in die Joddampfhaltigen Ballone eine schwache Kalilösung bringt; diese nimmt die kleinsten Spuren des Jodes sofort auf, wenn mit diesem in Berührung gebracht. Versteht sich von selbst, dafs die Gefässe, nachdem man sie mit Kalilösung geschüttelt hat, noch mit reinem Wasser ausgespült werden müssen.

In diese so gereinigten Ballone bringt man nun wieder aufs Neue Phosphor und verfährt, wie vorhin angegeben worden. Nach und nach entfärbt sich die Jodkaliumlösung und hat man sie gehörig lange mit ozonhaltiger Luft geschüttelt, so erscheint sie endlich ganz wasserhell und enthält dieselbe auch keine Spur Jodkaliums mehr.

Digitized by Google

Um sich zu vergewissern, dafs in der Lösung kein gebundenes Jod sich mehr befindet, läfst man dieselbe, nachdem sie farblos geworden, nun einige Minuten lang sieden, und prüft sie nachher mit den bekannten Mitteln auf jenen Körper. Zeigt es sich, dafs die Lösung kein Jod mehr enthält, so wird sie filtrirt und abgedampft.

Es ist hier der Ort zu bemerken, dafs die in beschriebener Weise erhaltene Flüssigkeit vollkommen neutral ist, indem durch dieselbe weder das geröthete Lackmuspapier gebläut, noch das blaue geröthet wird. Auch besitzt die fragliche Auflösung einen äufserst schwachen Geschmack, den man eher zusammenziehend und bitterlich, als salzig nennen möchte. Kaum hat die Verdampfung unserer Flüssigkeit begonnen, so wird diese weifslich und scheidet sich ein pulverförmiger Körper aus, der an Menge immer zunimmt. Zu gleicher Zeit fängt die Lösung an, alkalisch zu reagiren, und sie thut diefs um so mehr, je conzentrirter dieselbe wird; ein Verhalten, auf welches wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Ist alles Wasser bei mäfsiger Wärme verdampft, so bleibt ein gelblich-weifser Körper zurück, der etwas alkalisch schmeckt und der feuchtes geröthetes Lackmuspapier merklich bläut.

Giefst man auf das in Rede stehende Salz Schwefelsäure, so wird ein Gas entbunden, das einen äufserst starken und unangenehmen Geruch besitzt, der mir die Mitte zu halten scheint zwischen dem des Bromes und des Jodes. Eingeathmet veranlafst es Wirkungen, ähnlich denen des Chlores und des Bromes, das heifst, catarrhalische Affectionen. Pflanzenfarben werden von diesem Gase rasch zerstört; Jodkalium wird augenblicklich unter Ausscheidung

Digitized by Google

von Jod zerlegt; das Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt.

Beim Aufkochen des fraglichen Salzes mit wässriger Schwefelsäure in einer Retorte, färbte sich der Raum des Gefäfses schwachbräunlich, welche Farbe das über Wasser aufgefangene Gas übrigens nicht besafs, wohl aber das Wasser, durch welches Jenes gegangen war. Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dafs während des Siedens der Flüssigkeit sich Spuren von Joddampf im Halse der Retorte zeigten und unser Salz beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure sich etwas braungelb färbte. Erhizte ich in einem Glasröhrchen eine kleine Quantität des fraglichen Salzes für sich selbst bis zum Schmelzen, so färbte sich der leere Raum der Röhre schwach violett, und die geschmolzene Masse braungelb. Nach längeren Glühen hörte die Entbindung des gefärbten Dampfes auf und wurde das Salz weifs. Letzteres, wenn aufgelöst in Wasser und mit etwas Salpetersäure versetzt, färbte den Kleister blau.

Läfst man in die neutrale und von Jodkalium freie Flüssigkeit, welche man bei der Behandlung einer wässrigen Lösung des eben genannten Salzes mit einer ozonhaltigen Atmosphäre erhält, etwas schwefligtsaures Gas einführt, so färbt sich dieselbe bräunlich gelb. Aus diesen Reactionen scheint zu erhellen, dafs unser Salz jodsaures Kali enthält und dafs sich diese Verbindung bildet, während der Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösung. Würde eine chlorhaltige Atmosphäre mit der gleichen Lösung geschüttelt werden, so mufste sich ebenfalls jodsaures Kali bilden, indem ein Theil des Chlores mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure und ein Theil des ausge-

Digitized by Google

schiedenen Jodes mit dem Sauerstoff des Wassers sich vereinigte.

Es scheint demnach, dafs unter den angeführten Umständen ein Theil Ozon wenigstens sich ebenfalls mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ozonwasserstoff sich vereinigt, während der Sauerstoff dieses Wassers mit Jod Jodsäure bildet. Wird die wiederholt erwähnte neutrale Salzlösung mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Salzsäure, Kleesäure, Essigsäure, Weinsäure, Ameisensäure gesäuert, so färbt sie Jodkaliumkleister tief blau, und die gleiche Reaction erhält man noch, wenn die fragliche Lösung selbst aufserordentlich stark mit Wasser verdünnt wird. Ich will hier schon vorläufig bemerken, dafs reine Kalilösung, längere Zeit mit einer Ozonatmosphäre behandelt, ein gleiches Verhalten zeigt.

Sollte nun das aus unserem Salze mit Hülfe der Schwefelsäure entbundene Gas Ozon sein; sollte sich in dem fraglichen Salze Ozonkalium befinden, und rührt wohl die vorhin erwähnte Bläuung des Stärkekleisters, zum Theil wenigstens, von Ozon her, das durch die Säuren ausgeschieden würde und welches aus dem Jodkalium Jod frei machte?

Ich wage nicht, irgendwie auf diese Fragen zu antworten; es müssen, bevor wir etwas Sicheres über die beschriebenen Vorgänge zu sagen vermögen, noch weitere Untersuchungen angestellt und namentlich Quantitäten des fraglichen Salzes in Behandlung genommen werden, gröfser als diejenigen, mit welchen ich die beschriebenen vorläufigen Versuche ausgeführt habe.

Existirte wirklich Ozonkalium in unserem Salze und

Digitized by Google

würden aus diesem die Schwefelsäure und andere Säuren Ozon entbinden, so wäre dieſs ein sehr eigenthümliches Verhalten und bewiese, daſs noch andere sonderbare Vorgänge gleichzeitig statt fänden, vielleicht die Bildung von Ammonium- oder Amidverbindungen. Gäbe es ein Ozonkalium, analog zusammengesetzt dem Chlorkalium, so sollte man aus jenem mit einer wässrigen Säure z. B. mit Schwefelsäure Ozonwasserstoff erhalten, wenn dasselbe unter diesen Umständen gerade so zerlegt würde, wie das Chlorkalium. Ehe ich zur Besprechung eines andern Gegenstandes übergehe, muſs ich nach der Thatsache erwähnen, das Lakmuspapier, wenn wiederholt in eine Lösung unseres Salzes eingetaucht und getrocknet, weiſs wird.

Digitized by Google

Weitere Thatsachen, die mit der Zusammengesetztheit des Stickstoffes zusammenzuhängen scheinen.

Ist der Stickstoff wirklich aus Ozon und Wasserstoff zusammengesetzt und ist diese Verbindung derjenigen des Chlorwasserstoffes analog, so steht zu erwarten, dafs reiner Stickstoff mit reinem Kaliumoxid erhitzt, Ozonkalium und Wasser bildet. Ich habe noch nicht die nöthige Zeit gefunden, diesen Fundamentalversuch in seiner ganzen Reinheit anzustellen; es sind jedoch von mir einige Versuche ausgeführt worden, die auf das Gleiche hinausliefen und deren Resultate zu dem Schlusse zu berechtigen scheinen, dafs der Stickstoff durch Kaliumoxid bei höherer Temperatur zerlegt werde. Alles Kalihydrat im festen Zustande ist in der Regel bei seiner Bereitung unter Zutritt der atmosphärischen Luft kürzere oder längere Zeit geglüht worden. Würde nun der Stickstoff durch geschmolzenes Kaliumoxid wirklich zersetzt und hiebei Ozonkalium gebildet, so sollte letztere Verbindung in allem festen Kalihydrat enthalten sein. Löst man ein Stückchen Kalihydrat in destillirtem Wasser auf und setzt so viel chemisch reine Salzsäure oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu, bis die Flüssigkeit merklich sauer schmeckt, so zeigt diese die Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Noch ist es mir nicht möglich gewesen, eine Kalisorte zu erhalten, welche, wenn in erwähnter Weise behandelt, den besagten Kleister nicht gebläut hätte.

Der Güte des Herrn Professors Löwig verdanke ich den Besitz einer kleinen Quantität Kali's, das einen hohen Grad von Reinheit besitzt, aber auch dieses reagirt noch

Digitized by Google

so auf den Kleister, dafs derselbe schwach violett gefärbt wird. Wahrscheinlich ist dasselbe nur kurze Zeit und in bedecktem Tiegel geglüht worden. Das im Handel vorkommende Kalihydrat, der gewöhnliche Lapis causticus der Apotheker dagegen bläuet den Jodkaliumkleister aufs Tiefste. wenn vorher mit reiner Schwefelsäure u. s. w. versetzt. Erhielt ich das Löwig'sche Kalihydrat nur wenige Minuten im glühenden Flufs unter Zutritt der atmosphärischen Luft, so färbte dasselbe, nachdem sie gesäuert worden, den Jodkaliumkleister schon sehr stark blau und es wurde die Färbung um so dunkler, je länger das Kali unter den erwähnten Umständen der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt gewesen war. Mit andern alkalischen Oxiden, z. B. mit Natrum, habe ich zwar noch keine Versuche angestellt, es ist aber nicht im Mindesten daran zu zweifeln, dafs auch sie, unter Zutritt der Luft geglüht, die Eigenschaft erlangen werden, den Jodkaliumkleister zu bläuen. Wenn der Stickstoff Ozon enthält, so könnten möglicherweise die salpetersauern Alkalien unter gegebenen Umständen auch Ozonide bilden, gerade so, wie man aus chlorsauern, bromsauern und jodsauern Salzen Chloride, Bromide und Jodide erhält.

Chemisch reines salpetersaures Kali wurde einem mehrstündigen heftigen Feuer in bedecktem Gefäfse ausgesetzt und ich erhielt hiebei eine ätzend schmeckende Substanz, die, wenn mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt, den Jodkaliumkleister tief blau färbte. Um die fragliche blaue Reaction zu erhalten, ist indessen ein längeres Glühen gar nicht erforderlich. Erhält man in einem Platinlöffelchen etwas Salpeter nur wenige Minuten im Flufs, so bringt der Rück-

Digitized by Google

stand, wenn selbst in viel Wasser aufgelöfst, mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Jodkaliumkleister versetzt, eine starke Bläuung hervor. Diese Reaction kann nicht herrühren von frei gewordenem Chlor oder frei gewordener Salpetersäure; denn eine verdünnte Salpeterlösung, die mit etwas Salzsäure versetzt ist, bläut den Jodkaliumkleister nicht, eben so wenig als diefs geschieht, wenn die gleiche Lösung Schwefelsäure enthält. Die unter den erwähnten Umständen eintretende Zersetzung des Jodkaliums kann daher weder von ausgeschiedenem Chlor noch von Salpetersäure bewerkstelliget werden.

Strontian durch Glühen des Nitrates erhalten, liefert mit Jodkaliumkleister tief blaue Niederschläge, wenn durch irgend eine Säure übersättiget. Ich werde kaum zu erwähnen brauchen, dafs salpetersaurer Baryt durch Glühhitze zerlegt, sich wie Strontian verhält.

Wird Kaliummetall in atmosphärischer Luft verbrannt und der hiebei erhaltene alkalische Rückstand mit Schwefelsäure übersäuert, so besitzt auch diese Lösung, selbst wenn sehr stark mit Wasser verdünnt, die Eigenschaft den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlafs noch einiger andern von mir ermittelten und hieher gehörigen Thatsachen zu gedenken; vorerst aber mufs ich eine Vorsichtsmafsregel erwähnen, die zu beobachten ist, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will. Wendet man Salzsäure zu einem solchen Zwecke an, so mufs man sich überzeugen, dafs sie für sich allein den Jodkaliumkleister, etwa in Folge eines kleinen Chlorgehaltes, nicht bläut. Sollte diefs der Fall sein, so mufs sie aufgekocht und das Chlor gänzlich verjagt

Digitized by Google

werden. Um jedoch ganz sicher zu gehen, wendet man anstatt derselben, verdünnte und chemisch reine Schwefelsäure oder Phosphorsäure an. Hat man sich überzeugt, dafs die verdünnten Probe-Säuren den Jodkaliumkleister nicht verändern, und will man sehen, ob gewisse Materien die Fähigkeit haben, das Jodkalium zu zerlegen, so verfährt man wie folgt: Die zu untersuchende Substanz wird mit destillirtem Wasser übergossen und so lange chemisch reine Salzsäure oder eine andere Säure zugefügt, bis die Flüssigkeit stark sauer schmeckt.

Behandelte ich so frisch gebrannten Kalk, aus dem Oolithenkalk unserer Gegend dargestellt, oder gebrannte Bittererde, oder Soole von der benachbarten Schweizerhalle, so wurde der Probekleister merklich violett gefärbt. Sogar mit kohlensaurer und mit schwefelsaurer Bittererde erhielt ich eine solche Reaction. Eine tief blaue Färbung trat ein, wenn ich essigsaures Kali, das zerflossen war und schon viele Jahre in einem schlecht verschlossenen Gefäfse gestanden hatte, mit etwas Salzsäure und Jodkaliumkleister versetzte. Ein Stück reiner krystallisirten Soda, die etwas verwittert war und mir von Herrn Baron von Seckendorf übergeben wurde, zeigte die fragliche Reaction in einem äufserst ausgezeichneten Grade. Andere Sodaarten brachten unter denselben Umständen nur schwache violette Färbungen hervor. Eine Mutterlauge von kohlensaurem Natrum, das durch Efflorenz aus Mauern erhalten worden war, verhielt sich auf eine merkwürdige Weise. Wurde die braun gefärbte Lauge mitdestillirtem Wasser verdünnt, und hierauf mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, so entwickelte sich ein eigenthümlicher urinoser Geruch.

Digitized by Google

Setzte man nun Jodkaliumkleister hinzu, so trat in den ersten Minuten keine Bläuung ein; bald aber färbte sich die Oberfläche dunkel violett und nahm dann die ganze Flüssigkeit eine schwarzblaue Farbe an. Versetzte ich den durch Abdampfen aus der fraglichen Mutterlauge erhaltenen Rückstand mit conzentrirter Schwefelsäure, so entwickelte sich aufser Salzsäure und Kohlensäure noch ein Princip, dessen Geruch eine grofse Aehnlichkeit mit demjenigen des Chlorschwefels hatte.

Von welcher Ursache rühren nun die beschriebenen Reactionen namentlich die der an der Luft geglühten alkalischen Oxide auf den Jodkaliumkleister her?

Es wird von den Chemikern angenommen, dafs Kali, wenn mäfsig stark an der Luft geglüht, aus dieser noch Sauerstoff aufnehme und theilweise in Superoxid umgewandelt werde. Bei der Verbrennung des Kaliums in Sauerstoff oder der Atmosphäre, auch beim Glühen des Salpeters soll sich dieselhe Substanz bilden. Ist nun vielleicht der Anwesenheit des Kaliumsuperioxides in dem geglühten Kali, in dem geglühten Salpeter u. s. w. die Zersetzung des Jodkaliums zuzuschreiben? Verbindet sich etwa der durch die Säure ausgeschiedene Sauerstoff mit dem Kalium des Jodsalzes? Auf den ersten Anblick scheint diefs der Fall zu seyn; bei näherer Untersuchung der Umstände, unter welchen eine Bläuung des Jodkaliumkleisters eintritt, erscheint aber eine solche Erklärungsweise kaum zuläfsig. Vom Kaliumsuperoxid weifs man, dafs es schon bei der Berührung mit Wasser in Kalihydrat und Sauerstoffgas zerfällt. Gesetzt nun, eine vollständige Zersetzung des fraglichen Superoxides könnte das Wasser nicht bewerk-

Digitized by Google

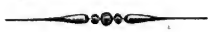
stelligen, und es bliebe noch unzersetztes Hyperoxid in der Lösung, so sollte man glauben, dafs ein Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure die Zerlegung vollenden müsse, namentlich in dem Falle, wo die gesäuerte Flüssigkeit noch erwärmt wird. Aber selbst unter diesen Umständen tritt noch die beschriebene blaue Reaction ein, wenn Jodkaliumkleister der gesäuerten Flüssigkeit beigefügt wird. Durch längeres Kochen verliert allerdings letztere die Fähigkeit, in der beschriebenen Weise auf das Jodkalium zu reagiren.

Weiter oben ist bemerkt worden, dafs die Verbindung, erhalten durch die Behandlung des Jodkaliums mit dem unter Vermittelung des Phosphores ausgeschiedenen Ozon den Jodkaliumkleister bläue, falls dieselbe mit Salzsäure, Schwefelsäure, u. s. w. versetzt werde. In dieser Beziehung verhält sich also das an der Luft geglühte Kali, das verbrannte Kalium, der geglühte Salpeter u. s. w. ganz so, wie die Ozonverbindung. Da nun aus den vorhin angegebenen Gründen kaum angenommen werden dürfte, dafs in dem geglühten Kali, welches mit Säure übersättiget und etwas erwärmt worden, noch Kaliumsuperoxid oder oxidirtes Wasser vorhanden sei, so scheint die Ursache der Bläuung unseres Kleisters in einer Ozonverbindung zu liegen, die sich bildet, indem der Stickstoff der Luft auf das geschmolzene Kali zersetzend einwirkt. Würde z. B. die Atmosphäre anstatt des Stickstoffes Chlorwasserstoffgas enthalten, so mufste beim Glühen des Kalis in derselben sich Chlorkalium bilden.

Hinsichtlich der Bläuung, welche geglühter Salpeter verursacht, so könnte dieselbe ebenfalls durch die fragliche Ozonver-

Digitized by Google

bindung veranlafst werden; denn ist der Stickstoff wirklich der Träger des Ozones, so enthält diesen Körper auch die Salpetersäure und ist es chemisch möglich, dafs beim Glühen des Kaliumnitrates sich z. B. Ozonkalium erzeuge. Bevor aber mit Sicherheit entschieden werden kann, worin die Ursache der besprochenen Reactionen liege, müssen jedenfalls noch weitere Untersuchungen angestellt werden; und der Gegenstand ist in der That so wichtig, dafs er von Seite der Chemiker alle Beachtung und Aufmerksamkeit verdient.



Digitized by Google

Das Verhalten des Jodkaliumkleisters und des Jodkaliums in der atmosphärischen Luft.

Bei der Wichtigkeit der Frage, ob der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper sei, verdienen alle Thatsachen, die sich auf dieselbe möglicher Weise beziehen können, die gröfste und sorgfältigste Beachtung der Chemiker. Da ich bei meinen Untersuchungen über das Ozon viel mit Jodkaliumkleister umzugehen hatte, so fand ich Gelegenheit an diesem Gemeng einige Erscheinungen wahrzunehmen, die mir vollkommen neu waren und die vom dermaligen Standpuncte der Chemie aus betrachtet, schwer zu erklären sein möchten.

Das Gefäfs, in welchem ich meinen Probekleister für den Gebrauch bereit hielt, war ein gewöhnliches Trinkglas und blieb immer offen. Wenige Tage nach der Bereitung des Kleisters, erschienen die innern Wandungen des Aufbewahrungsgefäfses, an welchen dünne Schichten des Reagens hafteten, tief blau gefärbt. Anfänglich schrieb ich diese Farbenveränderung einer zufällig bewerkstelligten Zersetzung des Jodkaliums zu, nemlich der Anwesenheit von Ozon, das eben in grofsen Ballonen in dem Zimmer bereitet wurde, in welchem sich das Gefäfs mit Jodkaliumkleister befand. Ich fand indessen bald, dafs die von mir vermuthete Ursache der eingetretenen Bläuung nicht die wirkliche war.

Wurden Streifen von Filtrirpapier mit Jodkaliumkleister getränkt und in verschiedenen Räumlichkeiten des Hauses aufgehangen, an Orten also, wo weder Chlor, noch künstlich bereitetes Ozon, noch irgend ein Agens, welches das Jodkalium zu zerlegen vermag, vorhanden sein konnte, so

Digitized by Google

trat schon nach zehn Minuten eine wahrnehmbare Bläuung des Papiers ein und noch rascher da, wo ein fortwährender Luftwechsel stattfand; in der freien Luft also schneller, als in Zimmern. Hatten die Streifen Stunden oder gar einen Tag lang in der Luft gehangen und waren sie vollkommen trocken geworden, so sahen sie tief braun aus, wurden aber dann beim Befeuchten mit Wasser sofort stark gebläut. Porzellanscherben mit dem gleichen Kleister überzogen und unter Umstände versetzt, ähnlich den eben beschriebenen, zeigten ein gleiches Verhalten wie die getränkten Papierstreifen. Wurden letztere in einem stark riechenden Abtritt aufgehangen, so veränderten sie natürlich ihre Farbe nicht im Geringsten.

Vollkommen ungefärbt blieben auch dergleichen Streifen falls dieselben in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden; eben so wenig veränderte sich der Jodkaliumkleister, welcher nicht mit atmosphärischer Luft in Berührung stand. Da jetzt sehr vieles Papier, anstatt des Leimes Stärke enthält, so bläuen sich an freier Luft Papierstreifen, die blos in Jodkalium Lösung getaucht worden.

Um letztere in recht vielen Puncten mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, tauchte ich ein grofses Stück feiner und möglichst reiner Leinwand in eine vollkommen reine Jodkaliumlösung ein; d. h. in eine solche, die keine Spur freies Jod enthielt, und liefs das getränkte Stück Zeug 48 Stunden in freier Luft hängen. Nach dieser Zeit erschien es etwas gebräunt, besonders stark an den Rändern, und behandelte ich es nun mit destillirtem Wasser, so erhielt ich eine merklich gelb gefärbte

Digitized by Google

Lösung. Diese Färbung rührte von freiem Jode her; denn setzte ich der Lösung reinen Stärkekleister zu, so wurde dieser merklich blau gefärbt ohne Zuthat von Chlor oder Salpetersäure.

Unter den erwähnten Umständen wurde offenbar etwas Jodkalium zerlegt und Jod ausgeschieden. Es fragt sich nun, wodurch diese Zersetzung bewerkstelliget werde und welche Materie denn das Jod ausgetrieben habe. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft kann eine solche Rolle wohl nicht übernehmen; denn wäre diefs wirklich der Fall, so müfste freies Kali gebildet werden. Dieses kann aber bekanntlich mit freiem Jod nicht zusammen bestehen; es kann defshalb auch die Bläuung des Jodkaliumskleisters oder die Bräunung der mit Jodkaliumlösung getränkten Leinwand, nicht von einer Zerlegung des Jodsalzes, durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bewerkstelliget, abgeleitet werden. Irgend etwas mufs aber an die Stelle des Jodes getreten, irgend eine Verbindung des Kaliums gebildet worden seyn. Wird die gelbe Lösung, die man erhält, wenn wir die mit Jodkaliumlösung getränkte und der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesene Leinwand mit destillirtem Wasser behandeln, so lange erwärmt, bis sie reinen Kleister nicht mehr bläut, und dann mit chemisch reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Stärkekleister vermischt, so tritt eine merklich starke Bläuung ein. Es erhält sich mit andern Worten eine solche Lösung gerade so, wie Jodkalium behandelt mit Ozon.

Sollte nun aus der Gleichheit dieses Verhaltens nicht auch gefolgert werden dürfen, dafs bei der Einwirkung

Digitized by Google

der atmosphärischen Luft auf Jodkalium, sich eine Ozonverbindung bildet? Könnte die Ausscheidung des Jodes aus ersterer Verbindung nicht herrühren zunächst von freiem in der Atmosphäre anwesenden Ozon? Es ist weiter oben gezeigt worden, dafs dieser Körper entbunden wird, wenn wir electrische Entladungen in der atmosphärischen Luft künstlich veranlassen, z. B. also durch Ausströmen der gewöhnlichen Electricität in die Atmosphäre. In lezterer finden nun unaufhörlich solche Entladungen statt, bald stärkere, bald schwächere; hiebei mufs daher auch, wie bei unsern künstlich veranstalteten Entladungen, Ozon in Freiheit gesetzt werden und dieser gasförmige Körper in die Luft sich verbreiten. Die Anwesenheit freien Ozones in der Atmosphäre erscheint defshalb als eine nothwendige Folge der in ihr unaufhörlich statt findenden electrischen Ausgleichungen. Wenn wir nun bedenken, dafs Jodkalium durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt wird, so können wir uns kaum mehr über die Thatsache verwundern, dafs Jodkalium in der atmosphärischen Luft eine Zerlegung erleidet, dafs ein Theil derselben in eine Ozonverbindung sich umwandelt.

Es ist ein sehr beachtenswerther Umstand, dafs die Zersetzung des Jodkaliums nur dann bemerklich wird, wenn man dasselbe der Einwirkung der freien Luft aussetzt und dafs eine solche Zerlegung in merklichem Grade nicht statt hat, falls dasselbe obwohl in lufthaltigen aber abgeschlossenen Räumen sich befindet. Ist wirklich freies Ozon in der Atmosphäre vorhanden, so kann die Menge desselben nicht grofs sein, ein Kubikfufs Luft z. B. nur so wenig von diesem Körper enthalten, dafs hiedurch auch

Digitized by Google

nur eine verschwindend kleine Quantität Jodkaliums zerlegt zu werden vermag. Anders verhält es sich, wenn wenn Jodkalium in einem Raume sich befindet, dessen Luftinhalt fortwährend einem Wechsel unterworfen ist. Jedes Lufttheilchen, das mit dem Salze in Berührung kommt, wird diesem seinen Ozongehalt abgeben, und hat der Luftwechsel nur lange genug angedauert, so mufs endlich eine merkliche Menge der fraglichen Verbindung zersetzt sein. Hieraus würde erklärlich, warum z. B. ein Leinwandstreifen mit Jodkaliumlösung getränkt, in einer zwar mit Luft gefüllten aber wohl verschlossenen Flasche vollkommen weifs bleibt, während ein gleich beschaffener Streifen, wenn in freier Luft hängend, sich bräunt d. h. Jod an ihm frei wird.

Indessen ist es eine chemische Möglichkeit, dafs die Zersetzung des Jodkaliums nur theilweise von der bezeichneten Ursache herrührt, und dafs der Stickstoff der Atmosphäre auch Theil daran haben könnte.

Das Ozon hat, obigen Angaben gemäfs, zum Kalium eine Affinitätsgröfse bedeutender als diejenigeist, welche das Jod zum gleichen Metalle besitzt. Denken wir uns nun Ozonwasserstoff gemengt mit Sauerstoff, also atmosphärische Luft in Berührung mit Jodkalium, so könnte der Sauerstoff, indem er auf den Wasserstoff des Stickstoffes sein chemisches Ziehvermögen ausübt, und das Kalium, indem es anziehend auf das Ozon wirkt, eine chemische Zerlegung des Ozonwasserstoffes bewerkstelligen und diefs möchte ungefähr in derselben Weise geschehen, wie der Stickstoff bei seiner Berührung mit Phosphor und freiem Sauerstoff zersetzt wird. Da die Stärke und die vegetabilische Faser

Digitized by Google

eine Art chemischer Verwandtschaft zum Jod besitzen, so könnte diese letztere möglicher Weise auch noch die Zerlegung des Jodkaliums, also auch diejenige des Ozonwasserstoffes erleichtern.

Um zu sehen, ob die Anwesenheit einer organischen Materie unerläfslich nothwendig sei zur Zersetzung des Jodkaliums in der Luft, tränkte ich mit der Lösung dieses Salzes fein zertheilte Asbestfasern und setzte diese in freie Luft. Nach Verflufs einiger Tage bemerkte ich an denselben eine leichte Bräunung und wurden sie nun mit reinem Stärkekleister zusammengebracht, so trat in diesem eine zwar schwache aber doch noch bemerkbare Bläuung ein, die durch Zusatz von Salzsäure noch verstärkt wurde. Aus dem Ergebnifs dieses Versuches scheint zu folgen, dafs Jodkalium spurenweise in der Luft auch bei Abwesenheit von Stärke oder vegetabilischer Faser zerlegt, und Jod ausgeschieden werden kann.

Thatsache ist aber, dafs das Jodkalium bei Gegenwart der erwähnten Pflanzenmaterien viel rascher und in einem bedeutenderen Grade zersetzt wird, als diefs ohne dieselben der Fall ist. Auf irgend eine Weise mufs daher die Stärke u. s. w. die Ausscheidung des Jodes aus dem erwähnten Salze begünstigen.

Folgende Thatsachen scheinen mir hieher zu gehören und zu verdienen genauer untersucht zu werden. Erhitzt man in einem Porcellanschälchen ein Stück reinen Jodkaliums mit chemisch reiner Salzsäure, so färbt sich die Lösung merklich gelb und Spuren von Jod werden frei. Wie ist diese Entbindung von Jod und die dabei ohne Zweifel stattfindende Bildung von etwas Chlorkalium zu

Digitized by Google

erklären? Ich vermag nur folgende Vermuthung darüber aufzustellen. Das Chlor der Salzsäure sucht sich mit dem Kalium des Jodsalzes zu vereinigen, wird aber daran durch seinen Wasserstoffgehalt verhindert; ist nun freier Sauerstoff anwesend, so wirkt dieser anziehend gegen den fraglichen Wasserstoff. Unter diesem gedoppelten chemischen Einflufs zersetzt sich nun diese Salzsäure; es bildet sich Wasser und Chlorkalium und Jod wird entbunden. Da aber je auf einmal nur wenig Sauerstoff mit dem Jodkalium und der Salzsäure in Berührung zu stehen kommt, so werden je auf einmal auch nur Spuren vom Jodsalze zerlegt und von Chlorkalium gebildet. Durch längere Behandlung und Erwärmung des Jodkaliums mit Salzsäure an der Luft dürfte ersteres gänzlich in Chlorkalium umgewandelt und alles Jod abgeschieden werden. Ist diefs wirklich der Vorgang der Sache, so sieht man leicht ein, dafs der Chlorwasserstoff gerade so sich verhält, wie der Ozonwasserstoff d. h. der Stickstoff. In dem einen Falle verbindet sich der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff des Stickstoffes, in dem andern Falle mit dem Wasserstoff des Chlorwassertoffes, und in dem einen Falle bildet sich, unter Ausscheidung von Jod eine Ozonverbindung, dem andern Falle Chlorkalium, ebenfalls unter Entbindung von Jod.

Ein Stück Jodkalium brachte ich in einem Platinlöffelchen zum feurigen Flufs; hielt ich nun einen mit reinem Kleister getränkten Papierstreifen über die geschmolzene Masse, so wurde derselbe merklich gebläut und diese Wirkung trat noch ein, nachdem das Jodsalz schon eine ganze Stunde lang über der Weingeistlampe geglühet hatte.

Digitized by Google

Es mufste daher unter diesen Umständen Jod ausgeschieden werden; in welcher Weise geschieht aber diefs? Ich habe noch nicht die nöthige Zeit gefunden, um die Ursache dieser Erscheinung durch weitere Versuche kennen zu lernen; indessen sind von mir noch folgende Thatsachen in Beziehung auf das Jodkalium ermittelt worden. Die Entbindung von Jod fängt schon an, ehe das Jodsalz geschmolzen ist; reiner Stärkekleister wird nicht so stark gebläut, als derjenige, der etwas Jodkalium erhält; das längere Zeit an der Luft geglühte Jodsalz, wenn aufgelöst in Wasser und versetzt mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure färbt den Stärkekleister merklich blau, während das unngeglühte Salz ein solches Verhalten nicht zeigt.

Sollte wohl unter den erwähnten Umständen nicht auch der Stickstoff der Luft einerseits durch deren freien Sauerstoff, andererseits durch das Kalium des Jodsalzes zerlegt und hiebei eine Ozonverbindung und Wasser gebildet werden, gerade so, wie in dem vorher angeführten Falle? Und deutet die Thatsache, dafs Jodkaliumkleister stärker gebläut wird, als gewöhnliche Stärke nicht darauf hin, dafs ausser dem Jod noch ein anderes Princip über dem geschmolzenen Jodkalium entbunden wird?

Verhalten des Kalis gegen Ozon.

Eine wässerige Lösung von Kali, das so rein war, als es sich nur immer bereiten läfst, und welches, mit Salzsäure übersättiget, den Jodkaliumkleister nur schwach violett färbte, wurde längere Zeit mit Ozon behandelt, das ich aus der atmosphärischen Luft mit Hülfe des Phosphors entbunden hatte. Es bedurfte stundenlangen Schüttelns

Digitized by Google

um das in einem Ballon enthaltene gasförmige Ozon durch die besagte Lösung vollständig aufnehmen zu lassen. Die Causticität der letztern verschwand um so mehr, je länger und häufiger dieselbe mit einer ozonhaltigen Atmosphäre geschüttelt wurde; indessen selbst nach einer dreiwöchentlichen Behandlung reagirte die Flüssigkeit noch alkalisch auf das geröthete Lackmuspapier, obwohl der Geschmack derselben äufserst mild war.

Versetzte man eine so beschaffene Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so fand ein lebhaftes Aufbrausen statt, und liefs man das hiebei sich entwickelnde Gas in Kalilauge treten, so wurde dasselbe fast gänzlich verschlukt.

Dieses Gas schien demnach Kohlensäure zu seyn, die das Kali während der Behandlung mit ozonhaltiger atmosphärischer Luft aus letzterer aufgenommen hatte.

Wurde die mit Ozon behandelte Kalilösung mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und Jodkaliumkleister hinzugebracht, so färbte sich dieser tief schwarzblau. Conzentrirte ich diese Lösung durch Abdampfen ziemlich stark, so wurde sie immer alkalischer und brachte ich sie in diesem Zustande mit etwas Wasser zusammen, das durch Indigolösung merklich blau gefärbt war, so wurde die Farbe zerstört, falls ich das Gemisch mit etwas Schwefelsäure versetzte und erwärmte. Wurde auf den Boden einer Glasröhre ein Krystall von Eisenvitriol gebracht, auf diesen etwas von unsrer Lösung gegossen, nachdem ich sie vorher mit Schwefelsäure neutralisirt hatte, und setzte ich nun einige Tropfen chemisch reiner Schwefelsäure zu, so trat um das Eisensalz herum eine bräunliche Färbung ein.

Digitized by Google

Aus den angeführten Thatsachen scheint zu erhellen, dafs das Ozon in Berührung mit Kalilösung, eine Ozonverbindung bildet; gerade so, wie Chlor unter den gleichen Umständen Chlorkalium erzeugt. Und die erwähnte Reaction auf den Eisenvitriol scheint anzudeuten, dafs in der fraglichen Lösung auch ein Nitrat sich befindet. Da aber ein solches ursprünglich nicht in der Kalilauge vorhanden sein konnte, so müfste es sich gleichzeitig mit jener Ozonverbindung gebildet haben.

Schon Cavendish hat gezeigt, dafs sich Salpeter bildet, wenn man durch atmosphärische Luft, die in Berührung mit Kalilösung steht, electrische Funken schlagen läfst. Wird nun unter diesen Umständen, wie weiter oben gezeigt wurde, Ozon entbunden, so begreift man leicht, wie hier eben sowohl, als bei der Behandlung des Kali mit chemischem Ozon, Salpeter sich erzeugen kann. Wie ich aber vermuthen möchte, findet die Nitrification im cavendischen Versuche nicht direct, sondern in der Weise statt, wie die Bildung des chlorsauren Kalis z. B., bei der Einwirkung des Chlores auf Kalilösung.

Um indessen diesen wichtigen Punct völlig ins Klare zu setzen, ist durchaus erforderlich, dafs noch weitere Versuche angestellt werden, namentlich aber solche, die etwas ins Grofse gehen, d. h. bei welchen man bedeutendere Quantitäten Ozones und Kalilösung in Behandlung nimmt, als diejenigen waren, mit denen ich die vorhin erwähnten Thatsachen ermittelte.

Digitized by Google

Nachträgliches.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dafs bei der Behandlung einer ozonhaltigen Atmosphäre mit Jodkaliumlösung ein jodsaures Salz erzeugt werde. Ich habe nun gefunden, dafs Jod für sich allein und Ozon das Wasser zerlegen und unter diesen Umständen Jodsäure sich bildet. Bringt man in einen Ballon, worin auf die oben beschriebene Weise mit Hülfe des Phosphors aus der atmosphärischen Luft Ozon entbunden und welche mit destillirtem Wasser gehörig gereiniget worden, etwas Jod und läfst dasselbe vier und zwanzig Stunden mit der Ozonatmosphäre zusammenstehen, so röthet das in dem Gefäfs zurückgebliebene Wasser das Lackmuspapier. Erhizt man die Flüssigkeit, um die Spuren freien Jodes zu verjagen und bringt sie mit reinem Stärkekleister zusammen, so wird dieser gebläut; dampft man sie bis zur Trocknifs ab, so bleibt eine weifse, sauer schmeckende Materie zurück, aus welcher bei starcker Erhitzung violette Dämpfe sich entwickeln. Schweflichte Säure scheidet aus der sauren Lösung Jod aus, unter Bildung von Schwefelsäure. Diese Thatsachen stellen es aufser Zweifel, dafs die saure Substanz Jodsäure ist und zeigen somit zu gleicher Zeit, dafs das Ozon sich gerade so verhält wie das Chlor, wenn mit

Digitized by Google

Jod und Wasser in Berührung gebracht. Wie in dem letzteren Falle Jodsäure und Chlorwasserstoff entsteht, so bildet sich in dem erstern ebenfalls Jodsäure, welche wohl nur auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers gebildet werden kann. Was wird aber aus dem Wasserstoff des Wassers? Der Analogie nach verbindet er sich mit dem Ozon zu Ozonwasserstoff d. h. zu Stickstoff. Bis jetzt ist ist es mir noch nicht möglich gewesen, unter den erwähnten Umständen etwas anderes, als Jodsäure zu erhalten, und in der Atmosphäre, die zur Erzeugung dieser Säure gedient, anderes als Stickstoff und Sauerstoff aufzufinden.

Tränkt man einen Streifen weifsen Druckpapieres mit reinem farblosen Jodwasserstoff und hält denselben nur einen Augenblick in eine Ozonatmosphäre, so erscheint er braungelb, d. h. gerade so, als wäre er mit Chlor in Berührung gesetzt worden. Wird wässrige und wasserhelle Jodwasserstoffsäure in eine ozonhaltige Flasche gegossen, so färbt sich jene sofort gelbbraun und verschwindet das Ozon.

Hieraus erhellt, dafs durch lezteres der Wasserstoff der Hydrojodsäure gerade so wie durch Chlor entzogen wird und wird wahrscheinlich, dafs eine gegebene Menge von Hydrojod, gehörig lange mit Wasser und Ozon behandelt, in Jodsäure sich umwandelt unter Bildung von Ozonwasserstoff. Das Verhalten der Jodwasserstoffsäure zum Ozon dürfte vorzugsweise dazu dienen können, die Frage über die Zusammensetzung des Stickstoffes zu entscheiden. Wäre lezterer, wie ich es anzunehmen geneigt bin, aus gleichen Raumtheilen Ozons und Wasserstoffes zusammengesetzt und würden wir in dem Volumen des Stickstoffes

Digitized by Google

die Summe der Volumina seiner Bestandtheile haben, so folgte hieraus, dafs das Volumen des in einem Ballon enthaltenen Ozones bei seiner Reaction auf Jodwasserstoff sich verdoppeln müfste; aus vier Kubikzollen Ozones z. B. entstünden acht Kubikzolle Stickstoffes. Es müfste daher die Elasticität einer Ozonatmosphäre, nachdem dieselbe mit Hydrojod behandelt worden, vermehrt, und aus dieser Vermehrung und dem Quantum des zersetzten Hydrojodes oder der gebildeten Jodsäure liefse sich ein Schlufs ziehen auf die Zusammensetzung des Stickstoffes. Freilich müfste man, um ganz sichere Resultate zu gewinnen, ein grofses Volumen ozonhaltiger Luft in Behandlung nehmen; wie aber bereits bemerkt worden, sind meine bisherigen Versuche noch in einem zu kleinen Mafsstabe angestellt worden.

Ich habe oben angeführt, dass Bromkalium durch Ozon nicht zersetzt werde; spätere Versuche haben mir gezeigt, dass letzteres dennoch einen zerlegenden Einflufs auf das genannte Haloidsalz ausübt. Lässt man nemlich eine wässrige Lösung des Bromkaliums einige Zeit mit einer ozonhaltigen Atmosphäre zusammenstehen, so entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach Brom, während derjenige des Ozones nach und nach verschwindet; auch färbt sich die Lösung schwach gelblich. Wird letztere mit Jodkaliumkleister zusammengebracht, so bläut sich dieser sehr stark, welche Eigenschaft durch Erwärmung wieder verloren geht. Setzt man aber der aufgekochten und abgekühlten Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so vermag sie den fraglichen Kleister wieder tief blau zu färben. Ob sich unter diesen Umständen Ozonkalium, oder bromsaures

Digitized by Google

Kali bildet und ob die eine oder die andere Verbindung die Ursache der erwähnten Bläuung ist, habe ich noch nicht zu ermitteln die Zeit gehabt. Thatsache ist, dass Spuren von bromsaurem Kali, dem Jodkaliumkleister beigemengt diesem die Eigenschaft geben, bei Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. auf das Tiefste sich zu bläuen. Es ist wohl möglich, dafs bei der Einwirkung des Ozones auf Bromkaliumlösung sich auch bromsaures Kali bildet, gerade so, wie jodsaures Kali unter ähnlichen Umständen entsteht. In einem solchen Falle würde die Bläuung des Jodkaliumkleisters davon herrühren, dass die Schwefelsäure das bromsaure Salz zerlegte und die davon ausgeschiedene Säure das Jodkalium zersetzte.

Es könnte sich aber auch zu gleicher Zeit Ozonkalium bilden und wenn dem wirklich so wäre, so müfste bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemeng von bromsaurem Kali, Ozonkalium und Jodkalium die Ausscheidung des Jodes aus letzterem sowohl durch Bromsäure als Ozon bewerkstelliget werden.

Wird Jodkalium lange genug mit Ozon behandelt, so haben wir weiter oben gesehen, dass sich ein Salz bildet, aus welchem Schwefelsäure ein Gas entwickelt, das bleicht, Jodkalium zersetzt u. s. w. und welches ich für Ozon zu halten geneigt bin. Es ist aber auch gezeigt worden, dass das gleiche Salz jodsaures Kali enthält.

Die Entbindung des Ozones aus einem Gemeng der beschriebenen Art durch Schwefelsäure, die Bräunung desselben veranlasst durch die gleiche Säure, die Entwicklung von Joddämpfen, welche bei der Erhitzung des Salzes statt findet, erklären sich genügend, wenn wir

Digitized by Google

das fragliche Salz als ein Gemisch von jodsaurem Kali und Ozonkalium betrachten. Die Schwefelsäure trennt die Jodsäure vom Kali ab und ein Theil des Sauerstoffes der lezteren Säure vereiniget sich mit dem Kalium des Ozonides unter Ausscheidung von Ozon und Jod. Welche Reactionen statt finden müssen, wenn man Jodkalium und das erwähnte Salzgemisch mit Schwefelsäure behandelt, ist dem Gesagten zu Folge leicht einzusehen.

Da Jodkalium und Bromkalium durch Ozon zerlegt werden, so scheint hieraus zu folgen, dass die Affinität des letzteren Körpers diejenige des Jodes und des Bromes zum Kalium noch übertreffe, dass also, um die Sprache der Electrochemie zu reden, Ozon ein electro-negativerer Körper sei, als die beiden genannten Salzbilder.

Um zu sehen, in welchen Verwandtschaftsverhältnissen das Ozon zum Chlor stehe, schüttelte ich längere Zeit eine auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene Ozonatmosphäre mit einer Kochsalzauflösung zusammen. Nur äusserst langsam verschwand unter diesen Umständen das Ozon und selbst nach dreiwöchentlicher Behandlung fand sich von diesem Körper in dem Ballon, worin die fragliche Operation vorgenommen wurde, noch so viel vor, dass der Geruch ganz merklich war und Jodkaliumkleister sich stark bläuete. Die so behandelte Chlornatriumlösung war unvermögend, für sich selbst in dem Probekleister eine Bläuung zu veranlassen; säuerte man aber jene durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure an, so wurde unser Kleister deutlich blau gefärbt.

Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass das Ozon das Chlor aus seiner Verbindung mit Natrium nicht

Digitized by Google

abzuscheiden vermag und dass somit der letztgenannte Körper electro-negativer ist, als das Ozon. Wenn es nun hiemit seine Richtigkeit hat, so würden sich die Salzbilder hinsichtlich ihrer Verwandtschaftsverhältnisse in folgender Weise ordnen: Chlor, Ozon, Brom und Jod.

Von welcher Ursache die Bläuung des Probekleisters herrührt, wenn der mit Ozon behandelten Kochsalzlösung etwas Schwefelsäure zugefügt wird, weifs ich noch nicht anzugeben.

Aus Thatsachen, die weiter unten angegeben sind, wird es wahrscheinlich, dass ein Theil des Lösungswassers des Chlornatriums eine Zersetzung erleidet und mit Ozon vielleicht ozonsaures Ammoniak bildet. Möglicher Weise könnte aber auch unter den angeführten Umständen chlorsaures Natron und Ozonwasserstoff entstehen, ob mir gleich eine solche Umbildung des Kochsalzes, Wassers und Ozones als sehr unwahrscheinlich erscheint.

Es ist bereits angeführt worden, dass Kalilösung, wenn längere Zeit mit einer ozonhaltigen Atmosphäre behandelt, die Eigenschaft erlangt, den Jodkaliumkleister zu bläuen, wenn jene Lösung durch Schwefelsäure übersäuert wird. Wir haben die Reaktion weiter oben aus Ozonkalium abzuleiten versucht; es ist aber nach den so eben gemachten Bemerkungen möglich, dass dieselbe von ozonsaurem Kali herrührt, welches sich bei der Einwirkung des Ozones auf Kalilösung bilden könnte. Wäre die Ozonsäure aus einem Atom Ozones und fünf Atomen Sauerstoffes zusammengesetzt, so würden ein Atom Kalis, fünf Atome Wassers und sechs Atome Ozones, ein Atom ozonsauren Kalis und fünf Atome Ozonwasserstoffes erzeugen

Digitized by Google

können. Wenn nun freie Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure das Jodkalium zerlegen, so konnte diefs auch die freie Ozonsäure thun und hieraus die vorhin erwähnte Reaction sich erklären. Eine chemische Möglichkeit ist es aber auch, dass das Ozon ähnlich dem Chlor auf die Kalilösung einwirkt, d. h. dass aus sechs Atomen Kalis und sechs Atomen Ozones sich ein Atom ozonsauren Kalis und fünf Atome Ozonkaliums sich bilden.

Es ist weiter oben der Thatsache erwähnt worden, dass salpetersaures Kali oder salpetersaurer Baryt, wenn durch Erhitzung zerlegt, die Eigenschaft erhalte, den Jodkaliumkleister zu bläuen, falls nemlich die zerlegten Salze vorher mit destillirtem und durch chemisch reine Schwefelsäure versetztem Wasser behandelt werden. Dass die fragliche Reaction nicht durch Kalium- oder Baryumhyperoxid veranlasst werde, wurde bereits zu zeigen versucht. Möglicher könnte dieselbe nun allerdings von vorhandenen Ozonkalium oder Ozonbaryum herrühren; lassen wir uns aber von Gründen der Analogie leiten, so muss uns wahrscheinlicher erscheinen, dass sich bei der Erhitzung von alkalischen Nitraten ein ozonsaures Salz sich bilde und in diesem der nächste Grund der Bläuung des Probekleisters liege. Nehmen wir die Existenz eines solchen Ozonates an, so müsste dasselbe bei Anwesenheit von Schwefelsäure zerlegt, die Ozonsäure frei werden und diese dann zersetzend auf das vorhandene Jodkalium einwirken, gerade so wie diefs die Chlorsäure, Jodsäure u. s. w. thun. Es ist bereits auf den Umstand aufmerksam gemacht worden, dass Kalilösung, längere Zeit mit Ozon behandelt, gegen unsern Probekleister ein

Digitized by Google

Verhalten zeigt übereinstimmend mit demjenigen, welches wir an dem geglühten Salpeter oder an dem Baryt wahrnehmen, den man durch Erhitzung des Barytnitrates erhält. Wenn es nun wahrscheinlich ist, dass sich in jener Kalilösung ozonsaures Kali befindet, so dürfen wir auch in den vorhin genannten Substanzen die Anwesenheit von Ozonaten vermuthen.

Sollte nicht auch beim Glühen des Kalihydrates an der Luft eine ähnliche Verbindung sich bilden können? Wie wir weiter oben gesehen haben, ist es Thatsache, dass kurzes Glühen dem Kali das Vermögen verleiht, den Probekleister zu bläuen, nachdem dasselbe in destillirtem Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure übersättiget worden ist.

Da beim Blitzen nothwendiger Weise Ozon entbunden werden muss, so war ich äufserst begierig das Verhalten des Wassers kennen zu lernen, welches aus einer Gewitterwolke kommt. Zu diesem Behufe fieng ich im Freien Wasser anf, das beim Anfange eines Gewitters fiel und brachte dasselbe zunächst mit blofsem Jodkaliumkleister zusammen. Bei der äusserst geringen Löslichkeit des Ozones in Wasser erwartete ich keine merkliche Reaction und in der That blieb der Kleister auch ungefärbt. Anders aber verhielt sich die Sache, wenn dem Gewitterwasser etwas verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure beigefügt wurde; in diesem Falle färbte sich der besagte Kleister nach und nach blau. Läfst man das Gewitterwasser längere Zeit sieden und zum gröfsern Theil verdampfen, so zeigt der Rückstand noch dieselbe Reaction, welche das unerhitzte Wasser veranlasst.

Digitized by Google

Wird der grössere Theil dieses Wassers verdampft, der Rückstand mit Indigowasser etwas gebläut, durch Schwefelsäure angesäuert und bis zum Sieden erhitzt, so verschwindet die blaue Färbung der Flüssigkeit. Bemerken muss ich noch, dass das aufgefangene Wasser keine Wirkung auf Lackmuspapier ausübt und dass salpetersaures Ammoniak in kleiner Menge gewöhnlichem destillirtem Wasser zugefügt, keine Bläuung veranlafste, wenn man letzteres mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumkleister versetzte. Sollte etwa das Gewitterwasser Spuren von einem ozonsauren Salze, vielleicht ozonsaures Ammoniak enthalten? Da ich bis jetzt nur kleine Mengen dieses Wassers erhalten konnte, so vermochte ich keine entscheidende Versuche damit anzustellen, werde aber nicht ermangeln, diefs zu thun, sobald mir grössere Quantitäten zu Gebot stehen.

Aus einer hiesigen Apotheke erhielt ich kürzlich destillirtes Wasser, welches sich mit Silberauflösung, gelösten Barytsalzen, und kleesaurem Ammoniak nicht im Mindesten trübt und somit frei von Chlormetallen, Schwefelsäure und Kalksalzen, d. h. so rein ist wie das gewöhnliche destillirte Wasser nur immer sein kann. Es besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, wenn man es vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Natürlich macht es unter den gleichen Umständen auch eine wässrige Jodkaliumlösung stark gelb. Färbt man das fragliche Wasser mit Indigolösung merklich blau und säuert es durch chemisch reine Schwefelsäure an, so verschwindet bei der Erwärmung die blaue Färbung dieser Flüssigkeit. Lässt man das

Digitized by Google

Wasser in einer Retorte verdampfen, so zeigt das hiebei erhaltene Destillat nicht die eben erwähnte Reaction; wohl aber der Rückstand. Wird das erwähnte Wasser mit etwas Schwefelsäure versetzt und lässt man es einige Minuten aufkochen, so vermag es den Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen. Merkwürdig ist nun, dass das gleiche Wasser, wenn mit etwas Schwefelsäure vermischt, ein Destillat liefert, welches für sich allein den Probekleister zwar nicht bläut, diefs aber in einem ausgezeichneten Grade thut, falls ihm einige Tropfen Schwefelsäure beigemengt werden. Dieses Wasser verhält sich demnach wie Gewitterwasser. Ich vermuthe defshalb auch, dass es wirklich atmosphärisches Wasser ist.

Hat man in einer Flasche mit Hülfe des Phosphors aus der atmosphärischen Luft Ozon entwickelt und durch gehöriges Auswaschen des Gefäfses alle Säure daraus fortschafft, und schüttelt man nun den luftigen Inhalt der Flasche mit destillirtem oder gewöhnlichem Wasser, so erlangt dieses die Beschaffenheit des Gewitterwassers; d. h. es vermag für sich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen, erlangt aber dieses Vermögen sofort durch Zusatz von Schwefelsäure. Das fragliche Wasser bläut weder das geröthete Lackmuspapier, noch röthet es das blaue. Die Flüssigkeit kann für sich beliebig lange im Sieden erhalten werden, ohne dass sie die eben erwähnte Eigenschaft verliert; fügt man aber dem ozonisirten Wasser etwas Schwefelsäure zu und erhitzt dasselbe längere Zeit, so hört es auf, den Probekleister zu bläuen.

Das gleiche, mit Schwefelsäure versetzte und durch Indigolösung gebläute Wasser verliert bei der Erhitzung

Digitized by Google

seine Färbung. Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Gewitterwasser Eigenschaften besitzt, ganz ähnlich denen, welche gewöhnliches Wasser beim Schütteln mit Ozon erlangt und aus einer solchen Aehnlichkeit dürfte wohl auch der Schluss gezogen werden, dass beide Arten von Wasser in chemischer Hinsicht gleich beschaffen sind. Die Neutralität des ozonisirten Wassers und dessen Unfähigkeit, den Probekleister für sich merklich zu bläuen zeigt, dass das Ozon als solches nicht im Wasser sich zu lösen vermag, und dass es auf irgend eine Weise mit Wasser zu einer eigenthümlichen Verbindung sich umsetzt. Das Wahrscheinlichste nun ist, wie diefs bereits bemerkt worden, dass der Sauerstoff des Wassers mit einem Theile Ozones Ozonsäure und der Wasserstoff mit einem andern Theile Ozones Ammoniak bildet. Aus drei Atomen Ozones und fünf Atomen Wassers könnten Oz O_5, Oz H_1 und Oz H entstehen. Nimmt man das Bestehen einer solchen Verbindung im ozonisirten Wasser oder im Gewitterregen an, so wird begreiflich, warum beide Arten von Wasser durch Schwefelsäure die Eigenschaft erlangen, das Indigoblau zu zerstören und das Jodkalium zu zersetzen.

Die Schwefelsäure würde nemlich ozonsaures Ammoniak zerlegen, und die freie Ozonsäure durch ihren Sauerstoffgehalt die besagten Reactionen veranlassen.

Die eben erwähnten, wie auch die oben mitgetheilten Thatsachen machen die Uebereinstimmung der Eigenschaften des Gewitterwassers mit denen des ozonisirten Wassers leicht begreiflich: durch die electrischen Entladungen, die in den Wolken statt finden, wird Ozon entbunden; dieses trifft überall fein zertheiltes Wasser an und wirkt chemisch

Digitized by Google

auf letzteres ein. Es muss daher der Gewitterregen gerade so sich verhalten, wie gewöhnliches Wasser, das mit chemischem Ozon geschüttelt worden. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, dass schon nach wenigen Minuten lebhaften Schüttelns des destillirten Wassers mit einer ozonhaltigen Atmosphäre, die hiedurch erhaltene Flüssigkeit den Probekleister etwas bläut, falls das Gemeng mit Schwefelsäure versetzt wird.

Es ist wahrscheinlich, dass alles aus der atmosphärischen Luft in Form von Regen, Thau, Hagel und Schnee geschiedene Wasser die fragliche Ozonverbindung enthält, obwohl in verschiedener Menge. Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand sind freilich noch zu neu, um mit Thatsachen eine solche Behauptung rechtfertigen zu können; allein alles Regenwasser, was ich im Laufe dieses Monats (Junius) aufgesammelt habe, zeigte die beschriebene Eigenschaft. So oft während dieser Zeit Regen fiel, war allerdings die Atmosphäre immer gewitterhaft; und ich mufs beifügen, dass dasjenige Wasser, welches ich beim Beginne eines Gewitters, das unmittelbar über Basel stand, erhielt, den Probekleister viel stärker bläute, als Wasser, das von Wolken herkam, in denen es nicht geblizt und gedonnert hatte.

Auch darf ich nicht unerwähnt lassen, dass Gewitterwasser, welches ich von einer Dachrinne auffieng, den Jodkaliumkleister stärker bläute, als es gleichzeitig gefallenes Wasser that, das unmittelbar in weiten Gefäfsen an einem freien Orte aufgefangen wurde. Die Ursache dieses Unterschiedes vermag ich nicht anzugeben; möglich ist aber, dass dieselbe in folgendem Umstande begründet

Digitized by Google

liegt. Das Dach, aus dessen Rinne ich mein Wasser sammelte, besteht aus gewöhnlichen Ziegeln; da nun diese poros sind, so werden dieselben bei jedem Regen von einer merklichen Menge Wassers durchdrungen. Es ist vorhin bemerkt worden, dass künstlich bereitetes ozonisirtes Wasser sowohl, als auch Gewitterwasser abgedampft werden kann, ohne dass hiedurch das in ihnen enthaltene und den Probekleister bläuende Princip verloren geht. Das letztere muss daher in Ziegeln, welche dem Regen ausgesetzt sind, in fester Gestalt sich vorfinden. Da nun dasselbe im Wasser löslich ist, so muss es auch, wenn neuer Regen fällt, aus den Ziegeln ausgewaschen werden und es enthält demnach der über das Dach gelaufene Regen, ausser der von ihm aus der Luft herabgeführten Ozonverbindung auch noch diejenige, welche er in den Ziegeln angetroffen. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Thatsache, dass die ersten Portionen von Wasser, das über das Dach gelaufen, die besagten Reactionen in einem viel stärkeren Grade zeigen als diefs das Wasser thut, welches aufgefangen wird, nachdem der Regen schon einige Zeit angedauert. Um übrigens die Richtigkeit der gegebenen Erklärung ausser Zweifel zu stellen, ist nöthig, dem Gewitterregen ausgesetzt gewesene und wieder trocken gewordene Dachziegel mit destillirtem Wasser zu behandeln und zu sehen, ob dieses, wenn zum gröfsern Theile verdampft und mit etwas Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister bläut. Ich habe diesen Versuch noch nicht angestellt, zweifle aber kaum, dass er ein Resultat geben wird, das meine Ansicht bestätiget.

Wie merklich stark nun auch die Bläuung erscheint

Digitized by Google

welche namentlich das über Dächer gelaufene Gewitterwasser zeigt, so ist doch der Körper, welcher diese Reaction veranlasst, in äusserst geringer Menge in einer solchen Flüssigkeit vorhanden. Diefs erhellt am Deutlichsten aus der Thatsache, dass eine verhältnifsmässig grofse Menge des fraglichen Wassers sein Vermögen den Probekleister zu bläuen verliert, dadurch, dass man demselben nur äusserst kleine Quantitäten wässriger schweflichter Säure zusetzt.

Da beim Ausströmen der gewöhnlichen Maschinenelectricität in die umgebende Luft Ozon entwickelt wird, so läfst sich zum Voraus vermuthen, dass Wasser, in eine derartige Ozonatmosphäre lange genug gestellt, Eigenschaften erlangt ähnlich denen, welche das Gewitterwasser besitzt. So ist es in der That nun auch. Ein mit destillirtem Wasser gefülltes Porzellanschälchen, in leitender Verbindung mit der Erde stehend, wurde der Einwirkung eines kräftigen und stark riechenden electrischen Büschels in der Weise ausgesetzt, dass letzterer über die ganze Oberfläche des Wassers sich ausbreiten konnte. Nachdem die Electrisirmaschine eine halb Stunde lang ununterbrochen in Bewegung erhalten worden war, versetzte ich das dem Büschel ausgesetzt gewesene Wasser mit etwas Schwefelsäure und Jodkaliumkleister und fand, dass dasselbe sich deutlich bläuete. Da diese Reaction nicht ohne die Anwesenheit von Schwefelsäure eintrat, so folgt hieraus, dass die Bläuung weder von freiem Ozon noch von Salpetersäure herrühren konnte. Da sich nur äusserst wenig Ozon an einer Spitze entwickelt und dieses zum gröfsern Theile in die Luft sich zerstreut, so begreift sich, dass Wasser lange

Digitized by Google

der Einwirkung des electrischen Büschels ausgesetzt werden muss, bevor es die fragliche Reaction zeigen kann.

Hier muss ich noch der Thatsache erwähnen, dass beim Schütteln des chemischen Ozones mit destillirtem Wasser ein eigenthümlicher Geruch, von demjenigen des Ozones etwas verschieden, sich entwickelt, welcher im Gaumen eine Art von Kratzen veranlasst. Athmet man eine so riechende Atmosphäre zu wiederholten Malen ein, so wird in merklichem Grade die Respiration behelliget und in der Nähe des Kehlkopfes ein Gefühl erregt, als ob dieser geschnürt würde. Was dieses riechende Princip ist, weiss ich noch nicht anzugeben; vielleicht hängt der beim Fallen eines Gewitterregnns bisweilen auftretende Geruch damit zusammen.

Zum Schlusse bemerke ich, dass wässriges Ammoniak mit einer Ozonatmosphäre geschüttelt, aus letzterer das Ozon wegnimmt. Diess geschieht jedoch nicht augenblicklich; denn ein Streifen Papieres, mit meinem Probekleister getränkt, bläuete sich noch, nachdem die besagte Atmosphäre der erwähnten Behandlung mehrere Minuten lang unterworfen worden war. Der Ballon, in welchem die Operation vorgenommen wurde, füllte sich nach und nach mit einem Dampfe an und die Flüssigkeit, welche in dem Gefäfse zurückblieb, besafs die Eigenschaft, den Probekleister zu bläuen, nachdem sie mit Schwefelsäure übersäuert worden. Welche Verbindung oder Verbindungen unter den angeführten Umständen entstehen, müssen spätere Untersuchungen lehren; so viel scheint indessen doch schon aus den erwähnten Thatsachen zu folgen, dass bei der Reaction des Ozones auf wässriges Ammo-

Digitized by Google

niak ein salzartiger Körper gebildet wird, der bei Zusatz von Schwefelsäure eine Zerlegung erleidet. Möglicher Weise könnte diese Verbindung ozonsaures Ammoniak seyn.

Ueber gewisse Veränderungen, welche die Salpetersäure unter gegebenen Umständen erleidet und die mit dem Ozon in engem Zusammenhange zu stehen scheinen, könnte ich zwar jetzt schon einige interessante Angaben mittheilen; ich will diefs aber bei einer andern Gelegenheit thun.

Digitized by Google

Schlussbetrachtungen.

Es bedarf keines grofsen Nachdenkens, um zur Einsicht zu gelangen, dafs die zusammengesetzte Natur des Stickstoffes nicht nur für die Chemie, sondern auch für andere Zweige der Naturwissenschaft von bedeutender Wichtigkeit sein würde; insbesondere aber für die Meteorologie, Physiologie und wohl auch für die Pathologie. Ich will es versuchen, meine Gedanken über die hauptsächlichsten Beziehungen des Stickstoffes zu den verschiedenen Reihen von Erscheinungen, in welchen er eine bedeutungsvolle Rolle spielen dürfte, möglichst klar und in gedrängter Form darzulegen.

Da die atmosphärische Luft dem Volumen nach zu 79% aus Stickstoff besteht, so ist zu erwarten, dafs er in derselben wichtige Functionen zu verrichten habe, und einen wesentlichen Theil nehme an den meteorologischen Erscheinungen, welche in der Atmosphäre statt finden.

Zu allernächst dürfte die Hauptquelle der Luftelectricität in dem Ozonwasserstoff zu suchen sein.

Die Ursache des electrischen Zustandes der atmosphärischen Luft ist uns bis jetzt so zu sagen gänzlich ver-

Digitized by Google

borgen gewesen; denn die Annahme, dafs durch das Verdampfen des Meerwassers und andern terrestrischen Gewässers der fragliche Zustand veranlafst werde, läfst sich mit dem dermaligen Stande unseres electrischen Wissens nur sehr schwer in Einklang bringen. Abgesehen davon, dafs diese Erklärungsweise auf der groben Vorstellung beruht: die Electricität sei eine eigenthümliche Materie, welche von gewichtigen Stoffen aufgenommen und von einem Orte zum andern geführt werden könne, etwa wie Salztheile durch Wasserdampf, gibt es eine Reihe von Thatsachen, welche eine derartige Hypothese nicht zulassen. Ich will nur eine Einzige anführen. Mitten In Binnenländern, weit vom Meere entfernt, finden nicht selten plötzliche electrische Entladungen in der Form von Gewittern mit bedeutenden Regengüssen statt. Und diese Erscheinungen treten ein, nicht bei heftigen vom Meere herströmenden Winden, sondern bei vollkommen ruhiger Atmosphäre. Wie kann man sich nun denken, dafs die ungeheuren Mengen von Electricität, welche bei solchen Gewittern zum Vorschein kommen, von der Verdampfung des Seewassers, überhaupt von der Verdampfung herrühren?

Alle Umstände, die bei einem Gewitter vorkommen, zwingen so zu sagen zu der Annahme, dafs die Quelle der während desselben zur Entwickelung kommenden Electricität in der atmosphärischen Luft selbst liege und dafs jene nicht erst dahin von einem andern Orte aus geführt zu werden brauche.

Wie aber kann die Luft in den Zustand der electrischen Spannung gerathen? Die neuern Untersuchungen des ersten Electrikers unserer Zeit, Faraday's nemlich

Digitized by Google

haben gezeigt, dafs auch nicht das kleinste Theilchen irgend einer Materie in den electrischen Zustand treten kann, ohne dafs in einem benachbarten Theilchen der entgegengesetzt electrische Zustand hervorgerufen würde. Es kann mit andern Worten die eine Electricität ohne die andere gar nicht auftreten; es bedingt das Vorhandensein der positiven Electricität die Anwesenheit der negativen. Wir müssen uns daher auch die Theilchen eines sogenannten positiv electrisirten Körpers in dem Zustande electrischer Entzweiung denken, d. h. annehmen, dafs zwei Nachbartheilchen eines solchen Körpers, oder die zwei Seiten eines jeden einzelnen Theilchens in entgegengesetzt electrischen Zuständen, d. h. im Zustande electrischer Spannung oder Polarisation sich befinden.

Wie nun die Physik lehrt, wird dieser electrisch polare Zustand der Theilchen der Körper durch verschiedene Ursachen hervorgerufen: durch mechanische, physikalische und chemische Thätigkeiten. Erst in neuester Zeit hat Faraday bewiesen, dafs weder die Bildung des Wasserdampfes, noch auch die Verdichtung des letzteren eine Electricitätsquelle sei, und hieraus den Schlufs gezogen, dafs die Luft- und Gewitterelectricität nichts mit der Wasserverdampfung oder Dampfverdichtung, welche in der Atmosphäre statt findet, zu thun habe.

Woher nun aber die Luft- und Gewitterelectricität? Die Erfahrung lehrt, dafs wenn ein Electrolyt mit einem Körper in Berührung gesetzt wird, welcher letztere zu dem einen Bestandtheil des erstern eine merklich starke chemische Affinität besitzt, diese Materien sich gegenseitig electrisch polarisiren, ohne dafs eine

Digitized by Google

wirkliche chemische Zersetzung des Electrolyten damit verbunden wäre.

Wird z. B. Chlor mit Wasser in Berührung gesetzt, so übt das erstere gegen den Wasserstoff des letztern eine chemische Anziehung aus, und in Folge hievon werden die untereinander zusammenhängenden Wassertheilchen polarisirt; der Wasserstoff jedes solchen Wassermolecüles tritt in den positiv polaren Zustand, und das mit ihm verbundene Sauerstofftheilchen in den negativen; ohne dafs sich aber hiebei das Chlor mit dem Wasserstoff vereinigte.

Ist nun der Stickstoff aus Ozon und Wasserstoff zusammengesetzt und müssen wir obigen Angaben gemäfs diese Verbindung, wie den Chlorwasserstoff, als einen Electrolyten betrachten, so begreifen wir leicht, wie in der Atmosphäre, die ausser Ozonwasserstoff auch noch Sauerstoff enthält, die Grundbedingung für das Hervorrufen einer electrischen Spannung in den Theilchen der Luft erfüllt ist. Die virtuelle chemische Thätigkeit oder die chemische Anziehung, welche der Sauerstoff auf den Wasserstoff des Stickstoffes fortwährend ausübt, wirkt electromotorisch, gerade so wie das mit Wasser oder auch mit Chlorwasserstoff in Berührung stehende Chlor. Dieser Betrachtungsweise zufolge müfsten wir nun die Atmosphäre als eine offene riefsenhafte volta'sche Säule oder als den Inbegriff einer unendlichen Anzahl molecularer Ketten ansehen, die sich ununterbrochen in dem Zustande electrischer Spannung befinden. Da die Wärme die chemische Thätigkeit steigert, und die thermometrischen Zustände unserer Atmosphäre in einem fortwährenden Wechsel be-

Digitized by Google

griffen sind, so mufs auch die electrische Beschaffenheit der Luft merklichen Veränderungen unterworfen sein. Dafs dem so ist, zeigen die Ergebnisse der electrometrischen Untersuchungen der Atmosphäre. Auch begreift sich leicht, dafs die electrischen Spannungszustände der Luft in verschiedenen Gegenden sehr verschieden ausfallen müssen: in der heifsen Zone stärker als in der kalten, und am gleichen Orte im Sommer stärker, als im Winter.

Die atmosphärische Electricität leiten wir demnach aus einer chemischen Ursache ab, d. h. aus der Anziehung, welche der Sauerstoff auf den Wasserstoff des Stickstoffes ausübt. Da nun beide Körper ein Luftgemeng, d. h. einen sehr dünnen Körper bilden, so ist es auch nicht möglich, dafs die electrische Sdannung der Atmosphäre so bedeutend sei, wie diejenige, welche wir an Ketten wahrnehmen, die aus dichtern Materien z. B. aus flüfsigen und festen zusammengesetzt sind.

Es ist eine bekannte Sache, dafs die Intensität der electrischen Spannung nicht in's Unbestimmte gesteigert werden kann; denn hat dieselbe einen gewifsen Grad von Stärke erreicht, so findet Ausgleichung der electrischen Gegensätze, oder dasjenige statt, was man in der Physik Entladung nennt. In der atmosphärischen Luft müssen nun die Acte der Ladung und Entladung, der electrischen Entzweiung und Wiederausgleichung ununterbrochen stattfinden. Wird die Luft durch Insolation erwärmt, so steigert sich die electrische Spannung; kühlt sie sich wieder ab, so mufs die Spannung vermindert werden, welches letztere aber nicht, ohne eine theilweise Ausgleichung der durch die Erwärmung der Luft hervorgerufenen electrischen Ge-

Digitized by Google

gensätze geschehen kann. Derartige Entladungen können nun vor sich gehen, so zu sagen unbemerkt, oder ohne diejenigen Erscheinungen zu veranlassen, welche bei stärkern electrischen Entladungen auftreten, wie z. B. Lichtentwicklung. Sie können aber auch, wenn sie eine gewisse Stärke besitzen, selbst für das Auge bemerkbar werden und hiezu dürfte das sogenannte Wetterleuchten zu rechnen sein, das wir an den hellen Abenden heisser Tage wahrnehmen.

Woher kommen aber die heftigen Entladungen, die bei demjenigen meteorlogischen Phänomen statt finden, welches wir Gewitter nennen? Was ist das Gewitter, diese grofsartige Naturerscheinung selbst?

Niemand hat noch ein Gewitter bei klarem Himmel beobachtet; es läfst sich ein solches ohne vorhandene Wolkenmassen gar nicht denken; diese gehören wesentlich zum Begriffe eines Donnerwetters. Es müssen daher dieselben eine sehr wichtige Rolle bei der fraglichen Erscheinung spielen. Welches ist nun diese Rolle?

Die Wolken sind höchst wahrscheinlich nichts anderes als Haufen von Wasserstäubchen, die in der Luft schwimmen, ähnlich den sogenannten Sonnenstäubchen. Jedes Wasserstäubchen löst nun eine gewisse Menge der umgebenden Luft, d. h. Sauerstoff und Stickstoff auf. In diesem aufgelösten oder flüfsigen Zustande sind, wie man leicht begreift, diese Bestandtheile der Atmosphäre befähiget kräftiger aufeinander einzuwirken, als sie diefs in ihrer Luftform zu thun vermögen. Jedes so beschaffene Wassertheilchen einer Wolke bildet daher eine Molecularkette, die wirksamer ist, als diejenige, welche ein gleich gros-

Digitized by Google

ses Luftmolecül bilden würde. Schwimmen nun diese Ketten in einer verhältnifsmäfsige stark erwärmten und mit Wasserdampf gesättigten Luft, so mufs in denselben ein merklicher Grad electrischer Spannung hervorgerufen werden, welcher unter gegebenen Umständen d. h. bei einer bestimmten Temperatur so sehr gesteigert werden kann, dafs zwischen den polarisirten Wolkentheilchen wahrnehmbare Entladungen Platz greifen, d. h., dafs es blitzt und donnert.

So lange nun die vorhin erwähnten Bedingungen erfüllt, d. h. so lange noch Wolken vorhanden sind und die Temperatur derselben nicht unter einen gewifsen Grad sinkt, dauern natürlich die sicht- und hörbaren electrischen Erscheinungen, das Blitzen und Donnern fort und ein Gewitter hört auf, sobald es an Wolken gebricht, oder eine starke Abkühlnng der Atmosphäre eintritt. Diese Betrachtungsweise macht es erklärlich, warum die Gewitter vorzugsweise im Sommer statt finden; wefshalb sie aber selbst bei heifsestem Wetter nicht zu Stande kommen, wenn es an Wolken fehlt. Wir begreifen, warum die Gewitter in den Tropenländer ungleich heftiger, als bei uns sind; wir sehen auch ein, wefshalb in den Polargegenden keine Gewitter statt finden können, und dieselben immer seltener werden, je mehr wir uns dem Nord- oder Südpole nähern.

Bei heftigen, in den Wolken stattfindenden electrischen Entladungen, mufs nun eine gewifse Menge von Stickstoff zerlegt und Wasser gebildet werden; indem sich nemlich der Wasserstoff des letztern mit einer entsprechenden Quantität des Sauerstoffes der Atmosphäre vereiniget. Wie

Digitized by Google

man nun leicht einsieht, kann eine gewitterhafte Wolkenmafse ihr Volumen durch sich selbst vermehren, oder die Bildung einer neuen Wolke bestimmen.

Wer ein Gewitter während seines Verlaufes mit einiger Aufmerksamkeit beobachtet, wird sich überzeugen, dafs eine solche Wolkenvermehrung wirklich statt findet und dieselbe mit dem Blitzen auf das Innigste zusammenhängt. Eine bekannte und von mir vielfältig beobachtete Thatsache ist es auch, dafs nach einem stattgefundenem Blitz der Regen stärker fällt als er es vorhin gethan; jene Vermehrung der Wolkenmasse und die zuletzt angeführte Erscheinung erklären sich leicht und ungezwungen aus der Wasserbildung, welche durch die electrische Entladungen in der Atmosphäre veranlafst wird. Nach den so eben entwickelten Ansichten käme also das aus einer Gewitterwolke fallende Wasser nicht allein von der Verdichtung des in der Atmosphäre schon fertig gebildeten Dampfes her, es würde ein Theil desselben aus den Elementen der Luft erzeugt.

Die sogenannten Wolkenbrüche, welche bisweilen bei heftigen Gewittern statt finden, könnten von einer solchen Wasserbildung herrühren; denn schwer ist einzusehen, woher plötzlich so viel Wasser kommen kann. Tage lang ist oft die Luft heiter und ziemlich ruhig gewesen; keine mit Wasserdampf beladenen Westwinde haben geweht; es bildet sich nun eine anfänglich kleine Gewitterwolke, welche rasch und bei ruhigster Luft zu einer meilenlangen Wolkendecke anschwillt. Unaufhörlich wird dieselbe von den furchtbarsten Blitzen durchzuckt; der Regen fängt an zu fallen und nun stürzen Wassermassen herunter, die

Digitized by Google

plötzlich die Flüsse anschwellen und starke Verheerungen anrichten können. Mit diesen bedeutenden Wassernieder-schlägen sind lokale Winde verbunden, die in der Regel dem Ansbruche eines Gewitters vorangehen und bisweilen die Heftigkeit eines Orkanes erreicheu.

Woher diese heftige Luftbewegung?

Wird wirklich durch die electrischen Entladungen der Stickstoff der Atmosphäre zerlegt und hiebei Wasser gebildet, so mufs da, wo solche statt finden, also in der Gewitterwolke ein luftverdünnter Raum entstehen und eben hiedurch der Gewittersturm mit all der Unregelmäfsigkeit der Richtung seiner Bewegung entstehen und es mufs derselbe um so heftiger ausfallen, je bedeutender die electrischen Entladungen sind; d. h. je mehr sich Wasser aus dem Wasserstoffe des Stickstoffes und dem Sauerstoff der Atmosphäre gebildet hat.

Der Wollastonsche Versuch lehrt, dafs auch die gemeine Electricität das Wasser zerlegen kann, freilich in der Weise, dafs Wasserstoff und Sauerstoff da auftreten, wo sich das zersetzte Wassertheilchen befunden. Es ist diefs eine Zersetzungsweise, verschieden von der eigentlichen durch einen Strom bewerkstelligten Electrolyse. Durchzuckt nun ein Blitz eine Gewitterwolke, so mufs ausser dem Ozonwasserstoff auch noch Wasser zersetzt werden; ein Theil des Ozones und wohl der gröfsere Theil verbreitet sich als Gas in die benachbarte Luft; ein anderer Theil wird sich mit dem frei gewordenen Sauerstoff zu Salpetersäure oder Ozonsäure verbinden und noch ein anderer Theil kann sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak vereinigen, welches seinerseits mit der Salpetersäure zu

Digitized by Google

einem Nitrate oder einem Ozonate zusammentritt und mit dem Regen herabfällt.

Eine Erscheinung, die bisweilen das Gewitter begleitet, ist die Bildung beträchtlicher Eismassen oder des Hagels. Von jeher hat dieses Phänomen mit allem Recht die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf sich gezogen und billig hat man sich darüber verwundert, dafs solches Hageleis nur dann entsteht, wenn die Atmosphäre ungewöhnlich heifs gewesen, wenn also Umstände obgewaltet haben, unter welchen schon fertiges Eis hätte geschmolzen werden sollen. Wie, fragte man sich, kann die Hitze Ursache der Eisbildnng werden? Es sind zwar viele Hypothesen aufgestellt worden, um diese Frage zu beantworten, keine der mir bekannten ist aber von der Art, dafs sie auch nur entfernt das Phänomen der Hagelbildung genügend erklärt. Ich will es nun versuchen, meine Ansichten über die Ursache dieses noch so geheimnifsvollen Phänomenes aus einander zu setzen.

Was die Höhe betrifft, in welcher noch Gewitter in der Atmosphäre statt finden können, ist meines Wissens nicht bekannt; so viel wissen wir aber, dafs dasselbe auf Bergen beobachtet wurde, die sich 6 — 8000 Fufs über das Meer erheben.

Wollen wir nun annehmeu, eine Gewittermafse befinde sich in einer Höhe von 8000 Fufs und setzen wir voraus, dafs die auf der Oberfläche der Erde herrschende Temperatur 24° sei. Nehmen wir ferner an, die Temperatur der Luft nehme mit jeden 600' um einen Grad ab, so wird unsere Gewitterwolke in einer Luftregion sich befinden, deren Temperatur nicht viel höher als 10° sein kann.

Digitized by Google

So lange es in dieser Gewitterwolke nicht blitzt, wird das Luftvolumen, in welchem sie schwebt, im Gleichgewichte stehen mit den überlagernden Luftschichten; es mufs aber das letztere gestört werden, so bald in der Wolke eine electrische Entladung statt findet. Ist der Stickstoff so zusammengesetzt, wie der Chlorwasserstoff, so werden auf ein Volumen Sauerstoff, der zur Wasserbildung verwendet wird, vier Volumina Stickstoff nöthig sein, denn diese enthalten der Voraussetzung zu Folge, auf zwei Raumtheile Ozones, auch zwei Volumina Wasserstoffes. Da nun ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumina Wasserstoffgas zwei Raumtheile Wasserdampf geben, so werden also von fünf Raumtheilen atmosphärischer Luft nach stattgefundener Zersetzung nur vier Volumina gasförmiger Materien übrig bleiben. Es mufs daher die Elasticität des Luftraumes, in welchem die fragliche Zerlegung statt gefunden, um ein Fünftel vermindert worden sein, blos in Folge dieses chemischen Vorganges. Da ein Theil des unter den angführten Umständen entbundenen Ozones sich theils mit Wasserstoff, theils mit Sauerstoff vereiniget, so werden auch nicht volle zwei Maastheile Ozones auf vier Volumina zersetzten Stickgases entwickelt werden; und auch dieser Umstand mufs zur Verminderung des Luftvolumens der Gewitterwolke etwas beitragen. Aus diesen Gründen kann daher das letztere mit den überlagernden Luftschichten nicht mehr im Gleichgewicht bleiben. Diese müssen in den luftverdünnten Raum stürzen; indem sie aber aus höhern Regionen herkommen, werden sie auch eine Temperatur haben niedriger als diejenige, welche in der Gewitterwolke herrscht. Lufttheilchen, die aus einer

Digitized by Google

Entfernung von 7 — 8000° herabkämen, würden schon eiskalt sein. Die nächste Wirkung dieses Luftzustromes aus der Höhe, wird also Abkühlung und Vermehrung der Wolke oder Wasserniederschlag sein, und bei Wiederholung des beschriebenen Vorganges kann endlich die Erniedrigung der Temperatur der Gewitterwolke so weit gehen, dafs sie auf oder gar unter Null sinkt. Ist ein solcher Zustand eingetreten, so müssen die Wassertheilchen, welche die Gewitterwolke bilden, entweder nur theilweise oder gänzlich erstarren, indem aber eben auch die gefrornen Wassertheilchen noch an dem electrischen Vorgange Theil nehmen, welcher in der Wolke statt findet, werden sie in einem electrisch polarisirten Zustande sich befinden, und mufs die positive Seite eines Eispartikelchen gegen die negative Seite eines benachbarten Eistheilchens eine anziehende Wirkung ausüben. Es müssen sich daher auch die gebildeten Eismolecüle nach und nach zu gröfsern Gruppen sich vereinigen, d. h. Hagel bilden. Versteht sich von selbst, dafs das primitive Hagelkörnchen auch noch dadurch sich vermehren kann, dafs es, falls dasselbe eine Temperatur etwas niedriger als Null besitzt die mit ihm in Berührung kommenden Wassertheilchen zum Gefrieren bringt. Es ist leicht einzusehen, dafs, unter sonst gleich bleibenden Umständen die Hagelbildung um so leichter eintreten mufs, je näher die Gewitterwolke dem Eispunkte der Atmosphäre ist, d. h. je höher sie schwebt. Wir haben gesehen, dafs das Luftvolumen der Gewitterwolke nach jedem stattgefundenen Blitze beträchtlich verdünnt wird, allerwenigstens um ein Fünftel. Würde nun der fragliche Luftraum im

Digitized by Google

Augenblicke seiner Verdünnung nicht durchgängig mit Wasserdampf gesättigt sein, so müfste ein Theil des in ihm vorhandenen Wassers rasch verdampfen, hiedurch Wärme gebunden und somit auch eine Erniedrigung der Temperatur veranlafst werden. Da aber der Luftraum einer Wolke schon mit Wasser gesättiget ist, vor dem Stattfinden eines Blitzes und durch diesen noch neues Wasser, nach unserer Annahme, gebildet wird; so ist schwer einzusehen, wie unter derartigen Umständen ein Theil der Wasserstäubchen der Wolke verdampfen kann.

Dafs ein Hagelkorn der Schwere so lang Trotz bietet, dafs dasselbe vor seinem Falle oft eine so beträchtliche Gröfse erreicht, ist allerdings eine höchst merkwürdige und äufserst auffallende Thatsache. Volta hat bekanntlich dieses lange Schweben der Hagelkörner in der Luft durch den Einflufs zu erklären gesucht, welchen electrisirte Wolken auf diese Eiskörper ausüben und unwahrscheinlich ist es in der That nicht, dafs die Electricität ihren Theil an der Sache habe. Man kann kaum annehmen, dafs ein nufsgrofses Hagelkorn z. B. auf einmal sich bilde, um so weniger, als die Textur desselben mit einer solchen Ansicht unvereinbar zu sein scheint. Wir wissen nun auf das Bestimmteste, dafs durch das Spiel der Electricität Körperchen von schon merklichem Gewicht in der Luft schwebend erhalten werden können; bei den ungeheuren Massen von Electricität, die in einer Gewitterwolke auftreten, ist es daher wohl denkbar, dafs unter solchen Umständen schon ziemlich schwere Hagelkörner der Schwere auf einige Zeit und bis zu einer gewissen Grenze hin entzogen werden können.

Digitized by Google

Ein beachtenswerther Umstand ist es, dafs ein Gewitter, aus welchem Hagel fällt, in der Regel etwas lange Zeit braucht, bevor es ausbricht; was die Bildung grösserer Hagelkörner begreiflich macht. Auch verdient die Thatsache hervorgehoben zu werden, dafs es in der Regel bei Nacht nicht hagelt. Zur Hagelbildung ist eine bestimmte Stärke electrischer Entladung nöthig; zur Veranlassung der letztern eine bestimmte Temperatur der mit Wolken erfüllten Atmosphäre. Die Temperatur wird aber zur Nachtzeit immer niedriger sein, als z. B. in den Sommer-Nachmittagen oder Abenden; es wird daher auch der Hagel am häufigsten zur heifsesten Tageszeit fallen müssen.

Dafs es in den nördlichen Gegenden seltener, als in den südlichen hagelt, hat natürlich denselben Grund, weshalb am gleichen Orte diese Erscheinung seltener zur Nachtzeit als am Tage eintritt. Warum nun gewisse Bezirke mehr als andere sonst gleiche warme Gegenden vom Hagel heimgesucht werden, ist freilich schwer zu erklären. Im allgemeinen sind Gebirgsländer diesem Uebelstande häufiger ausgesetzt als die Ebenen; es fallen auch bei uns wenigstens, die Gewitter in der Nähe von Gebirgen heftiger aus, als in den Flachländern. Dieser Unterschied liegt höchst wahrscheinlich in dem Umstande begründet, dafs die Nachbarschaft bedeutender Gebirgsmassen, indem dieselben durch die Gewitterwolke electrisch inducirt oder erregt werden, selbst wieder eine Rückwirkung auf die electrischen Vorgänge der Gewitterwolke ausüben und dadurch in letzterer die Heftigkeit der electrischen Entladungen vermehren. Je stärker aber diese sind, um so möglicher wird auch, der oben auseinander

Digitized by Google

gesetzten Gründe halber, die Bildung der Hagelkörner. Man kann also im Allgemeinen sagen, dafs alle Umstände, welche die Heftigkeit des Gewitters vermehren, auch die Erzeugung des Hagels begünstigen. Wollte man nun letztere verhindern, so wäre nöthig, eine Gewitterwolke in vielfach leitende Verbindung mit der Erde zu bringen, eine Vorkehrung, die sich natürlich nicht ausführen läfst. Ob die sogenannten Hagelstangen, die eine Art von Gewitterableiter sind, ihrem Zwecke entsprechen, oder nicht, ist dem Gesagten zufolge leicht zu entscheiden.

Ehe ich diesen Gegenstand verlafse, mufs ich noch mit einigen Worten der electrischen Erscheinungen gedenken, welche bisweilen in und über dem Krater feierspeiender Berge in einem ganz ausserordentlichen Grade beobachtet werden. Nach meiner Ansicht hat das vulkanische Gewitter ganz dieselbe Ursache, durch welches das gewöhnlich atmosphärische hervorgerufen wird. Aus dem Schlunde des Vulkanes strömt Wasserdampf und atmosphärische Luft; oben angelangt, verdichtet sich ein Theil des fraglichen Dampfes, ein Bischen Luft löst sich in den sich ausscheidenden Wassertheilchen auf und diese bilden Ketten, deren Wirksamkeit durch die Wärme so gesteigert wird, dafs Blitze entstehen und über dem Schlunde des Vulkanes alle Erscheinungen eintreten, die bei einem gewöhnlichen Gewitter stattfinden.

Ich bin daher auch geneigt zu glauben, dafs ein Gemeng von Wasserdampf und atmosphärischer Luft in dem Augenblick, wo es in kalte Räume strömt und ein Theil des Wasserdampfes sich verdichtet, wirklich electrisch erregt sein wird; und nicht unmöglich ist es, dafs die in neuerer Zeit von Armstrong und Faraday im Wasserdampfe

Digitized by Google

beobachteten electrischen Erscheinungen zum Theile wenigstens eine Quelle haben übereinstimmend mit derjenigen, aus welcher die Luft- und Gewitterelectricität entspringt.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, dafs in der atmosphärischen Luft, wenn sie z. B. nur aus Sauerstoff oder nur aus Stickstoff bestände, keine electrischen Erscheinungen statt fänden; dafs auch solche nicht einträten, falls die Luft so constituirt wäre, wie sie es jetzt ist, der Stickstoff aber kein electrolytischer Körper sein würde. Es ist nicht unmöglich, dafs selbst die Reibungselectricität unserer Maschienen mit der Zusammensetzung der Atmosphäre genau zusammenhängt, und dafs die Quelle derselben eher in der Luft, als in den sich reibenden Körpern liegt. Sollte vielleicht das Reiben nur in sofern zur Erregung der gewöhnlichen Electricität nöthig sein, als hiedurch die Lufttheilchen erwärmt würden?

Wollaston construirte bekanntlich eine kleine Electrisirmaschine in der Weise eingerichtet, dafs sie in verschiedene Luftmedien gestellt und in Bewegung gesetzt werden konnte. War die Vorrichtung von kohlensaurem Gase umgeben, so lieferte die Maschine so zu sagen gar keine Electricität, diese trat aber sofort auf, sobald man in den Apparat atmosphärische Luft treten liefs. Es wäre daher sehr wichtig, derartige Versuche zu wiederholen und namentlich zu sehen, ob eine Electrisirmaschine in reinem Sauerstoff oder in reinem Stickstoff keine Electricität erregte.

Bekanntlich steigern oxidirbare Metalle auf das Reibkifsen aufgetragen, sehr bedeutend die Wirkungen einer Maschine, während Gold, Silber u. s. w. keinen merk-

Digitized by Google

lichen Einfluſs ausüben. Dieſs könnte seinen Grund darin haben, daſs das oxidirbare Metall polarisirend wirkte, indem es eine virtuelle chemische Anziehung gegen das Ozon des Stickstoffes ausübte. Die Luft wäre zu vergleichen einer Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser oder dem Wasser selbst; wie nun ein Stück Zink in eine solche Flüſsigkeit getaucht, negativ, diese selbst positiv polar wird, so würde auch z. B. Zinkamalgam an der Electrisirmaschine negativ, die Luft positiv erregt. Die durch Reibung erregte Wärme müſste noch die Intensität dieser electrischen Polarisation steigern. Dieser Betrachtungsweise zufolge hätte man daher die Quelle der Maschinenelectricität theils in der Wirkung des Sauerstoffes der Luft auf den Wasserstoff des Stickstoffes, theils in der chemischen Thätigkeit des Zinkes oder eines andern oxidirbaren Metalles, gegen das Ozon des Stickstoffes gerichtet, zu suchen; oder es wäre diese Quelle ebenfalls volta'scher Art.

Auch die Ergebnisse des schon so viel besprochenen Fundamentalversuches von Volta, deren Richtigkeit nicht in Abrede gestellt werden kann, dürften mit der electrolytischen Natur des Stickstoffes innig zusammenhängen. Ein Plattenpaar aus Zink und Kupfer bestehend, oder aus irgend zwei andern Metallen von verschiedenen Graden der Oxidirbarkeit, befindet sich in der Luft unter Umständen ganz ähnlich denen, welche obwalten, falls ein solches Paar in eine electrolytische Flüssigkeit taucht. Das oxidirbare Metall besitzt auch zum Ozon die grössere Verwandtschaft und muſs deſshalb in der Luft in denselben volta'schen Zustand treten, welchen es in einer oxielectrolytischen oder chloro-

Digitized by Google

electrolytischen Flüssigkeit annehmen würde. Gehen wir wieder von der schon mehrmals gemachten Voraussetzung aus: in der atmosphärischen Luft würde der Stickstoff durch Chlorwasserstoff ersetzt, so träten in einer so beschaffenen Atmosphäre alle die electrischen Erscheinungen an unserer Electrisirmaschine, wie auch die sogenannten Contactsphänomene von Volta an den sich berührenden Metallen auf.

Ich behalte mir vor, bei einem andern Anlasse den Einfluss näher zu besprechen, den die atmosphärische Luft auf die Erscheinungen der sogenannten Contactselectricität ausübt. Die gemachten Bemerkungen reichen indessen schon hin, um die Wichtigkeit der Rolle ahnen zu lassen, welche die Atmosphäre möglicher Weise bei allen electrischen Thätigkeiten und namentlich bei gewissen volta'schen Phänomenen spielen kann.

In Betreff der Polarlichter will ich doch auch noch eine Bemerkung machen. Dass diese Phänomene electrischer Natur sind, daran zweifelt wohl kein Physiker mehr, aber woher und in welchem Umstande sie ihren Ursprung nehmen, darüber weifs man noch so viel als Nichts.

Es mufs auffallen, dass die fraglichen Erscheinungen den kältesten Theilen der Erde angehören; desshalb können wir nicht umhin, aus dieser Thatsache den Schlufs zu ziehen, dass eine niedrige Temperatur zu denselben in einem ursächlichen Verhältnisse stehe. Die höchsten Kältegrade zeigen die Polargegenden, die Heimath der Polarlichter; dort mufs daher auch die Atmosphäre die gröste Dichtigkeit haben, dort müssen also die Sauerstofftheilchen der Luft den Stickstofftheilchen am nächsten stehen.

Uebt nun aber der Sauerstoff ein chemisches Ziehver-

Digitized by Google

mögen gegen den Wasserstoff des Stickstoffes aus und steigert sich dieses Vermögen um so mehr, je näher sich diese Theilchen stehen, so mufs die grosse Polarkälte eine Wirkung ausüben ähnlich derjenigen, welche eine erhöhte Temperatur auf die Luft hervorbringt. Die Kälte wird auf eine secundäre Weise, wie die Wärme, die electrische Spannung der Lufttheilchen vermehren. Diese kann nun so weit gehen, dass ihr Maximum überschritten wird, d. h. electrische Entladung eintritt. Reisende erzählen, dass in den Polargegenden eine Unzahl von Eisflimmerchen in der Luft herumschwimmen; es ist nun nicht unmöglich, dass diese Eistheile wesentlich dazu beitragen, dass die electrische Entladungen mit Lichtentwicklung verbunden sind. Indem nemlich zwei solche Partikelchen mit ihren entgegengesetzten electrischen Seiten an einander gerathen, oder sich anziehen, kann zwischen ihnen ein Fünkchen ausbrechen.

In der That beobachtet man während des Verlaufes eines Polarlichtes ein fortwährendes Wogen in den Lufträumen worin jenes stattfindet; es könnte daher diese eigenthümliche Bewegung von dem electrischen Ausgleichungsspiele der polarisirten Eisflimmerchen herrühren.

Findet ein Polarlicht in den niedrigen Gegenden der Atmosphäre statt, so hört man ein Geräusch, das dem electrischen Zischen ganz gleich ist, ohne Zweifel desshalb, weil beide Laute von der gleichen Ursache herrühren.

Von der gröfsten Wichtigkeit ist der Umstand, dass während des Stattfindens eines starken Nordlichtes in den untern Regionen der Atmosphäre ein Geruch entwickelt

Digitized by Google

wird ähnlich demjenigen, der bei electrischen Entladungen, und namentlich beim Einschlagen des Blitzes zum Vorschein kommt.

Dieser Geruch rührt nach meinem Dafürhalten von ausgeschiedenem Ozon her und ich bin fest überzeugt, dass feuchter Jodkaliumkleister inmitten eines solchen Nordlichtes eben so stark gebläut würde, als er es vor der Ausströmungsspitze einer kräftigen Electrisirmaschine wird. Es wäre daher der Mühe werth, dass wissenschaftliche Reisende bei Beobachtung eines Polarlichtes von dem erwähnten Reagens auf freies Ozon Gebrauch machten.

Die Thatsache, dass Eisflimmerchen in der Luft der Polargegenden in so grofser Anzahl herumschwimmen, ist ebenfalls sehr auffallend. Woher soll das zu ihrer Bildung nöthige Wasser gekommen seyn? Etwa durch Luftströmungen von wärmern Gegenden her? Ich will nicht in Abrede stellen, dass einiges Wasser auf diese Weise selbst in die Nähe der Pole geführt werden kann, dafs Eistheilchen auch durch die mechanische Gewalt des Windes von der Erde in die Atmosphäre getragen werden mögen; es scheint mir jedoch die Anwesenheit der fraglichen Eisflimmer leichter aus der Annahme erklärt zu werden, dafs das hiefür nöthige Wasser aus den Bestandtheilen der Luft unter dem Einflusse der electrischen Entladungen, welche die Polarlichter ausmachen, sich bilde. Nach meinem Dafürhalten müssen daher die letztgenannten Erscheinungen als wahre Polargewitter angesehen werden, die ohne Zweifel furchtbar ausfielen, mit den heftigsten Blitzen und Donnerschlägen verbunden wären, könnte flüssiges Wasser in Wolkenform an den Polen existiren.

Digitized by Google

Es möchte voreilig erscheinen, wenn wir über die physiologische und pathologische Rolle, welche das Ozon in der belebten Haushaltung der Natur spielt, schon jetzt selbst auch nur Vermuthungen aufstellten. Indessen will es mich bedünken, dass es für künftige Untersuchungen nicht ohne Nutzen seyn möchte, wenn wir von gewissen Möglichkeiten jetzt schon reden, denn hiedurch können wir veranlasst werden, Forschungen in gewissen Gebieten anzustellen.

Ist der Stickstoff wirklich aus Ozon und Wasserstoff zusammengesetzt, so dürfte derselbe beim Athmen z. B. keine so unthätige Rolle spielen, als man bisher geglaubt hat, dass dies der Fall sei. Möglicher Weise könnte der aus der Atmosphäre gemeinschaftlich mit dem Sauerstoffe in den Organismus eingeführte Stickstoff auch eine Zersetzung erleiden und das Ozon in anderweitige Verbindungen mit einigen Elementarstoffen treten, welche zur Bildung organischer Materien erforderlich sind. Umsonst und nur zur Verdünnung des Sauerstoffes hat die weise und so fein berechnende Natur den Stickstoff gewiss nicht der Atmosphäre beigegeben; und es ist anzunehmen, dass in gewissen Gebieten der fragliche Körper eine eben so thätige und positive Solle spiele, als diefs der Sauerstoff thut.

Ich kann nicht umhin, hier auf die merkwürdige Zusammensetzung der Luft aufmerksam zu machen, die nemlich so ist, dass fünf Raumtheile derselben gerade so viel Sauerstoff und Stickstoff enthalten, um zwei Volumina Wasserdampf und zwei Volumina Ozon zu bilden, wenn man voraussetzt, dass der Stickstoff zusammengesetzt sei

Digitized by Google

analog dem Chlorwasserstoffgas, d. h. dass ein Volumen Stickstoff aus einem halben Volumen Ozon und einem halben Volumen Wasserstoff bestehe. Diese Proportionalität ist sicherlich nicht zufällig und berechnet auf die Veranlassung meteorologischer und physiologischer Erscheinungen. Könnte vielleicht das beim Athmen gebildete Wasser nicht theilweise wenigstens von einer Zersetzung des Stickstoffes herrühren, bewerkstelliget durch den gleichzeitig eingeathmeten Sauerstoff? Sind einmal die Natur des Ozones und dessen chemische Verhältnisse genauer ermittelt, so werden die Physiologen nicht ermangeln, die gestellte Frage durch Untersuchungen zu beantworten, wie überhaupt die die Beziehungen zu ermitteln, in welchen das Ozon zu dem Organismus und zu den stickstoffhaltigen Verbindungen desselben steht.

Verhält es sich mit der Zusammensetzung des Stickstoffes so, wie ich sie aus den Ergebnissen meiner Versuche folgern möchte, so kann es nicht fehlen, dass freies Ozon fortwährend in der Atmosphäre anwesend sein mufs, und zwar um so mehr, je lebhafter die in der Luft stattfindenden electrischen Ausgleichungen vor sich gehen. Es ist nun weiter oben bemerkt worden, dass das Einathmen von Ozon Wirkungen auf den Organismus hervorbringe ähnlich denen, welche das Chlor veranlafst. Sollte es nun nicht möglich sein, dass bei etwas lange andauernder gewitterhaften Disposition der Atmosphäre, die in lezterer lebenden Menschen catarrhalisch ergriffen werden und Krankheiten entstehen, die mit dem Catarrh in eine Kategorie fallen; wie diefs glaube ich, z. B. von den Masern angenommen wird? Dass die Ursache mancher endemischen

Digitized by Google

Krankheiten in gewissen Agentien, in der atmosphärischen Luft enthalten, liege, ist meines Wissens ein alter Gedanken und möglicher Weise kann freies Ozon ein solches Agens sein.

Sollten künftige Untersuchungen die Richtigkeit dieser Annahme herausstellen, so müssten schwache Schwefelräucherungen, d. h. Verbreitung kleiner Mengen von schwefelichter Säure oder auch von Schwefelwasserstoffgas in die Atmosphäre als Zerstörungsmittel dieses Agens dienen können.

Er verdient auch näher untersucht zu werden, ob Menschen, die sich in einer Luft aufhalten, in die entweder schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffgas geschikt wird, wie diefs z. B. bei gewissen metallurgischen Arbeiten, beim Rösten schwefelhaltiger Erze u. s. w., in der Nähe von sogenannten Schwefelquellen der Fall ist; ich sage es verdient untersucht zu werden, ob Menschen unter derartigen Umständen weniger von catarrhalischen Leiden heimgesucht werden, als solche, die eine gewöhnliche Luft einathmen.

Ist freies Ozon in der Atmosphäre vorhanden, so könnten schon kleine Mengen auch auf die physiologischen Vorgänge der Pflanzenwelt einen merklichen Einflufs ausüben. Irre ich mich nicht, so wird von schwachem Chlorwasser behauptet, dass es das Vermögen besitze, Saamen, die nicht mehr unter gewöhnlichen Umständen keimen, dieses Vermögen wieder zu geben. Ist nun vielleicht nicht zu allem Keimen ein dem Chlor ähnlicher Stoff nöthig und nimmt vielleicht nicht das Regenwasser zum Theil seine befruchtende Kraft von einem schwachen Ozongehalte

Digitized by Google

her? Uebt wohl nicht das freie Ozon der Atmosphäre einen fortwährenden Reitz auf die Pflanzenökonomie aus und verursacht es nicht, kraft seiner chemischen Natur, d. h. durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff chemisch-physiologische Vorgänge in der lebenden Pflanze?

Diese Fragen scheinen mir keineswegs müfsige zu sein und zu verdienen, dass man ihnen Aufmerksamkeit schenke. Bisweilen dürfte nun ein zu grofser Gehalt der Atmosphäre an Ozon auch nachtheilig auf die Pflanzenwelt einwirken.

In manchen Gegenden herrscht unter den Landwirthen die Ansicht, dass ein nahes Gewitter oder das Blitzen der Blüthe schade. Ob diefs eine sicher ermittelte Thatsache sei, will ich dahin gestellt sein lassen; und stellen wir uns auf den dermaligen Standpunkt der Wissenschaft, so mufs uns die erwähnte Meinung ungegründet erscheinen. Ein anderes Aussehen aber gewinnt die Sache, wenn wir annehmen, dass durch das Blitzen Ozon in der Atmosphäre entbunden werde. Bei der chlorartigen Natur dieses Körpers ist es nun so unmöglich nicht, dass die Blüthen eines Baumes, in dessen Nähe bedeutende electrische Entladungen statt finden, durch das bei diesem Anlafs entwickelte Ozon Schaden leiden. So gut das Ozon einen Catarrh zu verursachen vermag, so gut kann es auch eine zarte Blüthe desorganisiren. Andere krankhafte Erscheinungen, denen wir bisweilen auf dem Gebiete der Pflanzenwelt begegnen, könnten möglicher Weise auch ihren Grund in dem Ozone der Atmosphäre haben.

Bevor ich diese Betrachtungen schliefse, sei es mir erlaubt, noch einige Worte zu sagen über die Bedeutung,

Digitized by Google

welche die Ermittelung der zusammengesetzten Natur des Stickstoffes für die Chemie selbst erlangen würde. Besteht dieser Körper in der That aus Ozon und Wasserstoff, so müssen wir unsere bisherigen Ansichten über die Zusammensetzung der so zahlreichen Stickstoffverbindungen wesentlich verändern und letztere von ganz neuen Gesichtspunkten aus betrachten.

Schon lange ist die indifferente Natur des isolirten Stickstoffes Gegenstand der Verwunderung der Chemiker gewesen und merkwürdig mufste die Thatsache erscheinen, dass man den fraglichen Körper nie auf eine direkte Weise mit irgend einem andern Elemente zu vereinigen vermochte. Soll eine Verbindung zu Stande kommen, so mufs der Stickstoff immer im nascirenden Zustande sich befinden.

Auffallend war ferner, dass der so indifferente Stickstoff Verbindungen erzeugt, welche so scharf ausgesprochene und so entgegengesetzte Eigenschaften besitzen. Man denke in dieser Beziehung nur an die Salpetersäure und an das Ammoniak: zwei Verbindungen, welche den entschiedensten chemischen Gegensatz zu einander bilden.

Es ist der Aufmerksamkeit der Chemiker ebenfalls nicht entgangen, dass die Salpetersäure, was deren Zusammensetzung und chemische Eigenschaften betrifft, eine grofse Aehnlichkeit besitzt mit den Sauerstoffsäuren des Chlores, des Bromes und des Jodes; eine Aehnlichkeit, die sich selbst noch in den Salzen zeigt, welche die genannten Säuren mit den Metalloxiden bilden.

Wie verschieden ist nun aber der Stickstoff vom Chlor, vom Brom, vom Jod! Jener zeichnet sich nur durch negative Eigenschaften aus, diese zeigen dagegen alle den

Digitized by Google

positivesten Karakter und eine grofse Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten, namentlich in Bezug auf die Verbindungen, welche sie mit den übrigen Elementarstoffen eingehen. Der Stickstoff mufste daher als die allergröste Anomalie erscheinen, die wir auf dem Gebiete der Chemie kennen; es konnte auch nicht entfernt ein Grund angegeben werden, wesshalb gewisse Verbindungen des Stickstoffes mit denen des Chlores u. s. w. eine so schlagende Aehnlichkeit haben.

Ist aber der Stickstoff kein Element und zusammengesetzt aus Ozon und Wasserstoff, dann verschwinden die erwähnten Anomalien, dann stellt sich die schönste Analogie z. B. zwischen der Salpetersäure und der Chlorsäure zwischen den Nitraten und den Chloraten her und dann wird uns namentlich auch die chemische Indifferenz des Stickstoffes klar, der bei der Annahme, dass er ein Element sei, so unbegreiflich erscheinen mufste.

Allerdings findet zwischen der Verbindung des Ozones mit Wasserstoff und denjenigen des Chlores, Bromes und Jodes mit dem gleichen Element ein sehr grofser Unterschied statt. Der Stickstoff ist nicht sauer, während die Wasserstoffverbindungen der genannten Salzbilder äusserst kräftige Säure sind. Dieser Unterschied kann indessen nur scheinbar seyn, d. h. seinen Grund in der Unlöslichkeit des Ozonwasserstoffes haben. Wäre z. B. Chlorwasserstoff eben so unlöslich, als es der Stickstoff ist, besäfse aber jener sonst alle Eigenschaften, die wir an ihm kennen, so würde er auf die Pflanzenfarben und auf unsern Geschmakssinn wohl auch keine Wirkung hervorbringen merklich gröfser, als diejenige, welche der Stickstoff ver-

Digitized by Google

anlafst. Gibt es doch entschiedene Sauerstoffsäuren, welche weder sauer schmecken noch die Pflanzenfarben verändern und sie thun diefs blos desshalb nicht, weil sie im Wasser unlöslich sind. Die Unlöslichkeit des Stickstoffes scheint bedingt zu seyn durch die geringe Löslichkeit des Ozones, welche nach meinen bisherigen Versuchen kaum gröfser ist, als die des Stickstoffes selbst.

Sollte in der That der Ozonwasserstoff diejenige Rolle in dem Haushalte der Natur spielen, die ihm in der Wirklichkeit angewiesen ist, so durfte er im Wasser nicht so leicht sich lösen, als diefs der Chlorwasserstoff thut; denn sonst wäre ja offenbar die jetzige auf unserer Erde bestehende Ordnung der Dinge eine Unmöglichkeit gewesen. Hat der Stickstoff wirklich eine Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Chorwasserstoffes und betrachtet man die Analysen der Verbindungen des Stickstoffes mit dem Wasserstoff und die der Verbindungen jenes Körpers mit dem Sauerstoff als genau, so würde die Constitntion der beiden Reihen der fraglichen Verbindungen folgende seyn:

Wasserstoffverbindungen.

1. Atom	Ozon	+	1. Atom	Wasserstoff	=	Stickstoff
„	„	„	+	2	„	„	=	unbekannt
„	„	„	+	3	„	„	=	Amid
„	„	„	+	4	„	„	=	Ammoniak
„	„	„	+	5	„	„	=	Ammonium

Hydrosauerstoffverbindungen.

1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff + 1 Atom Sauerstoff = Stickoxidul.

Digitized by Google

1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff + 2 Atome Sauerstoff = Stickoxid.

1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff + 3 „ Sauerstoff = salpetrichte Säure.

1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff + 4 „ Sauerstoff = Untersalpetersäure.

1 Atom Ozon + 1 Atom Wasserstoff + 5 „ Sauerstoff = Salpetersäure.

Was nun die letztern Verbindungen betrifft, so wäre das darin enthaltene Atom Wasserstoffes allerdings eine sonderbare Sache und doch müfste die Anwesenheit dieses Elementes angenommen werden, da die Genauigkeit der Analysen der Oxidationsstufen des Stickstoffes keine andere Ansicht zuliefsen.

Dass Ozon mit Sauerstoff allein eine oder vielleicht mehrere Säuren zu bilden vermag, dürfte sehr wahrscheinlich sein und vielleicht wird eine solche Säure bei der Reaction des Ozons auf eine wässrige Kalilösung erzeugt. Wirkte nemlich dasselbe auf eine dem Chlor analoge Weise, so müfste unter den erwähnten Umständen Ozonkalium und ozonsaures Kali entstehen; und die Reactionen welche eine mit Ozon behandelte Kalilösung zeigt und von denen weiter oben die Rede gewesen, sprechen eher für als gegen das Stattfinden eines solchen Vorganges. Beim jetzigen Stande der Dinge wäre es indessen noch viel zu früh, wollte man irgend eine bestimmte Ansicht über diesen Punkt sowohl, als über die beiden erwähnten Reihen von Stickstoffverbindungen, wie überhaupt über andere zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien geltend machen.

Digitized by Google

Ehe ich schliefse, sei es mir gestattet, noch einige Bemerkungen zu machen, von denen ich glaube, dass sie keine unzeitigen seien.

Wie emsig im gegenwärtigen Augenblick auch die Chemie bearbeitet wird und zu welch bedeutenden Erfolgen dieser Eifer schon geführt hat, so will es mir doch scheinen: als ob gewisse Richtungen zu ausschliefslich verfolgt und einige Theile des chemischen Gebietes zu wenig beachtet würden. Dass die organischen Materien der Forschung ein höchst reiches Feld darbieten, wer wollte so etwas leugnen? Dass auf demselben noch aufserordentlich viel zu thun ist, wer könnte diefs in Abrede stellen? Es gibt aber Gegenstände der Bearbeitung, die ebenfalls nicht vernachlässiget werden dürfen, wenn die Grenzen der Wissenschaft wesentlich erweitert werden sollen. Wir müssen, scheint es mir, die einfachsten chemischen Vorgänge noch genauer kennen lernen, bevor wir im Stande sein werden, verwickeltere Erscheinungen zu begreifen. Wir müssen die Fundamentalphänomene des Gebietes der unorganischen Chemie noch viel besser, als es wirklich der Fall ist, verstehen, ehe wir uns an die Erklärung einer höhern Ordnung chemischer Erscheinungen wagen dürfen.

Eigenthümliche Stoffe in Pflanzen und Thieren aufzusuchen; sie rein darzustellen; ihre chemischen Beziehungen zu andern Körper zu ermitteln; sie zur metamorphosiren und in chemische Verbindungen zu bringen; sie zu verbrennen und für dieselben empirische uud rationelle Zusammensetzungsformeln abzuleiten: das sind allerdings äusserst wichtige und nothwendige Arbeiten und können nicht anderes als den Fortschritt der Chemie begünstigen.

Digitized by Google

Allein vieles, sehr vieles giebt es auf dem Gebiete der unorganischen Chemie, was zu wissen, wenigstens eben so nothwendig ist.

Noch zählt die Chemie sechs und fünfzig oder gar noch mehr Körper auf, die als elementar gelten; obgleich Jedermann vermuthet, dass sie es nicht alle seien. Wie es nun das Bestreben der Chemiker ist, eine möglichst grofse Anzahl von Verbindungen zwischen diesen Stoffen hervorzubringen, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften zu ermitteln, so dürfte es auch am Platze sein, den entgegengesetzten Weg einzuschlagen und sich zu bemühen, das Heer der Elemente zu vermindern. Allein vor Versuchen solcher Art fühlen die meisten Chemiker eine Art von Scheu und schämen sich beinahe, dieselben selbst im Stillen anzustellen.

Man hat meines Bedünkens Unrecht, vor derartigen Arbeiten sich zu fürchten, schon aus dem einzigen Grunde, weil man sich hiedurch zum Voraus den Weg abschneidet zur Anstellung von Forschungen, die unstreitig zu den interessantesten der Chemie gehören. Denn um selbst nur vorläufige Versuche gedachter Art auszuführen, ist erforderlich, dass man den zu behandelnden Körper seiner Eigenthümlichkeit, seinem Verhalten zu andern Materien, seinen Analogien nach auf das Genaueste kenne und studire, dass man Untersuchungsmethoden ersinne, die das ganze Nachdenken in Anspruch nehmen und welche immer, wenn auch nicht zu dem gewünschten Ziele, doch zu irgend einem wissenschaftlichen Resultate führen. Dass Phosphor, Arsen und Stickstoff z. B. zusammengesetzte Körper sein können, diese Möglichkeit wird wohl von

Digitized by Google

den meisten Chemikern auf das Bereitwilligste zugegeben. Sollte nun eine solche Möglichkeit nicht allein schon Spornes genug sein, um alle vorhandenen Mittel zu versuchen, die Zersetzung solcher Körper zu bewerkstelligen, zur Erreichung dieses Zweckes neue Mittel zu schaffen? Welche Forschungen sind aber in der neuern Zeit zu einem derartigen Behufe unternommen, welche Versuche in der Absicht angestellt worden, einen für einfach geltenden Körper zu zerlegen? Mir sind keine bekannt.

Mühete sich einer auch ein ganzes Jahrzehent vergeblich mit einer solchen Arbeit ab, gelänge es ihm aber endlich seinen Zweck zu erreichen, so hätte er für den Fortschritt der Wissenschaft vielleicht doch mehr gethan als wenn er in dieser Zeit den tausend und tausend bekannten Verbindungen noch einige Hunderte von Neuen beigefügt haben würde.

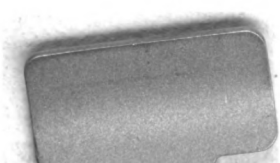
Welchen Gewinn haben die Bemühungen Davy's, vermeintlich einfache Stoffe zu zerlegen, der Wissenschaft gebracht! Er wäre aber sicherlich nicht errungen worden, wenn der britische Forscher vor der elementaren Natur der Alkalien eine Scheu gefühlt hätte ähnlich derjenigen, von welcher so eben die Rede gewesen. Und sollte denn jetzt die Zeit derartiger Entdeckungen vorüber und keine Hoffnung vorhanden seyn, auf dem durch den Entdecker der alkalischen Metalle in so glänzender Weise eröffneten Weg weiter fortzuschreiten? Ich denke nicht, dass wir Ursache haben eine so niederschlagende Ansicht hegen zu müssen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google